ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG A:

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK

ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE



183. BAND HEFT 5 FEBRUAR 1939

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Printed in Germany

Z. physik. Chem. (A)

Inhalt.

Seite

M. Paul, Zur Theorie der realen Gase. (Eingegangen am 29. 11. 38) 321

R. Vogel, Über das heterogene Gleichgewicht in binären Mischungen mit maximalen Dampfdrucken. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 3. 9. 38) 340

A. Skrabal, *A. Zahorka* und *K. Weimann*, Zur Hydrolysegeschwindigkeit der Salpetrigsäureester. (Eingegangen am 7. 12. 38) 345

L. D. C. Bok und *K. H. Geib*, Über den Wasserstoffaustausch in wässerigen Lösungen von Essigsäure und Acetat. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 20. 12. 38) 353

O. Reitz, Zur Säure- und Basenkatalyse in leichtem und schwerem Wasser. II. Hydrolyse und Deuteriumaustausch von Acetamid und Acetonitril. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 22. 12. 38) 371

Erich Schröer, Die Zersetzung der Deuterio-Oxalsäure in schwerem Wasser. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 13. 12. 38) 392

Bücherschau.

A. Kurtenacker, Analytische Chemie der Sauerstoffsäuren des Schwefels 397

W. Seith und K. Ruthardt, Chemische Spektralanalyse. 1. Aufl. 397

R. Houwink, Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie 398

Absolutkalorimetrische Metallanalysen mit dem Pulfrich-Photometer 399

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nr. 25: Caesium. Lief. 2. 8. Aufl. 400

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nr. 27: Magnesium. Teil B. Lief. 2. 8. Aufl. 400

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nr. 39: Seltene Erden. Lief. 1. 8. Aufl. . . 400

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

T. Erdey-Grúz und *L. Erdey*, Über das Verhalten von Quecksilberamalgamen in eigenionigen und fremdionigen Lösungen. (Mit 11 Figuren im Text.) (Eingegangen am 7. 1. 39.)

W. Klatt, Ebullioskopische Untersuchungen an Lösungen von Aziden und Cyaniden in Fluorwasserstoff. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 9. 1. 39.)

T. Batuecas, Bemerkungen zu den Dampfdichtemessungen von Ramsay und Steele an einigen organischen Verbindungen. (Eingegangen am 24. 11. 38.)

G. V. Schulz, Über die Löslichkeit hochmolekularer Stoffe. V. (Mit 8 Figuren im Text.) (Eingegangen am 26. 1. 39.)

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 75 Gratisseparate, weitere 125 Sonderdrucke auf Wunsch gegen besondere Berechnung. Im Interesse des Bestellers ist es notwendig, eine Preisangabe für diese Extrasonderdrucke einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, daß eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen; die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen ist es Vorschrift, an den Beginn jeder Arbeit eine Zusammenfassung des Inhaltes und der Ergebnisse in Form eines Autorreferates zu stellen. Die Zusammenfassung am Ende der Arbeit soll wegfallen. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Die Figurenunterschriften sind nicht auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Zur Theorie der realen Gase.

Von

M. Paul.

(Eingegangen am 29. 11. 38.)

Es wird der Einfluß der Förderung der Bewegungsgröße auf die energetischen Verhältnisse im Potentialfeld der Gasoberfläche untersucht[1]). Dieser Einfluß tritt erstmalig im vierten Virialkoeffizienten auf. Bei größeren Dichten darf er nicht vernachlässigt werden. Berücksichtigt man ihn bei der Darstellung des Gleichgewichtszustandes eines Systems in zwei verschiedenen Aggregatzuständen (tropfbar flüssig und dampfförmig), so erhält man die Beziehung

$$\frac{v''}{v'} \cdot \left(\frac{v' - b}{v'' - b}\right)^2 = e^{\frac{r}{RT}},$$

die gegenüber der (ungenaueren) üblichen Schreibweise

$$\frac{v' - b}{v'' - b} = e^{\frac{r}{RT}}$$

zu wesentlich vernünftigeren Angaben über die VAN DER WAALSsche Konstante b führt. Weiterhin wird gaskinetisch unter den von VAN DER WAALS gemachten Einschränkungen das Theorem der übereinstimmenden Zustände abgeleitet. Die Abweichungen der realen Gase von einem hieraus hervorgehenden einheitlichen kritischen Faktor s werden auf Verschiedenheiten im elektrischen Aufbau der Molekeln zurückgeführt. Diesen Verschiedenheiten wird durch eine sinngemäße Erweiterung der Zustandsgleichung Rechnung getragen, die den Bereich ihrer Gültigkeit offenbar vergrößert. Die Erweiterung kommt einmal rein äußerlich durch zusätzliche Glieder zum Ausdruck, die allerdings erst vom dritten Virialkoeffizienten ab hervortreten. Sie wirkt sich jedoch auch schon, wie es sein muß, auf den zweiten Virialkoeffizienten aus, indem sie hier zu verschiedenen Vorschriften über die Größe des die Wirkung der Anziehungskräfte ausmessenden Anteiles dieses Koeffizienten führt und so die realen Gase in diskrete Stoffklassen aufteilt.

I.

Nach VAN DER WAALS soll der Druckabfall in der Oberfläche realer Gase, also die Differenz zwischen dem thermischen Drucke $p_{th.}$

[1]) Anders ausgedrückt, handelt es sich hier um die Feststellung der Wechselwirkung zwischen den VAN DER WAALSschen Größen a und b. Die Notwendigkeit einer Ergänzung der Zustandsgleichungen durch derartige Untersuchungen ist bekannt, vgl. z. B. den Artikel „Zustandsgleichung" von K. WOHL im Handwörterbuch der Naturwissenschaften (IX. Bd.), wo auf S. 1081 hierzu gesagt wird: „Bei höheren Dichten beeinflussen sich die Größen a und b gegenseitig. Ein Versagen der VAN DER WAALSschen Zustandsgleichung ist hier also auch theoretisch durchaus zu erwarten."

und dem äußeren Drucke p, gleich dem zwischen den Molekülen des Gases wirksamen Kohäsionsdrucke sein. Dies gilt jedoch nur in den Grenzfällen, in denen die Moleküle in der kapillaren Oberflächenhaut keine oder nur unwesentliche Zusammenstöße bei ihrem Fluge in Richtung auf die Gefäßwand erfahren, oder in denen sie punktförmig sind. Spielt jedoch die Zahl der Zusammenstöße in der Kapillarhaut eine wesentliche Rolle, so kann die Differenz zwischen dem thermischen Drucke und dem äußeren Drucke nicht mehr gleich dem Kohäsionsdrucke sein. Vielmehr ist diese Differenz um einen Druckanteil p_f kleiner als der Kohäsionsdruck p_k. Dieser Druckanteil ist auf die Förderung der Bewegungsgröße in der Kapillarhaut zurückzuführen, durch die die Arbeit für die Heranführung des Impulses der einzelnen in die Kapillarhaut eingedrungenen Molekel an die Gefäßwand verringert wird. Hiernach wäre der äußere Druck p gegeben durch:

$$p = p_{\text{th.}} - p_k + p_f. \tag{1}$$

II.

Eine im Innern eines realen Gases befindliche Molekel ist im Mittel gleichmäßig nach allen Richtungen hin dem Einfluß der van der Waalsschen Kohäsionskräfte ausgesetzt. Jeder Molekel ist aus dem Walten dieser Kräfte ein bestimmter (mittlerer) Betrag an potentieller Energie zuzusprechen, der mit der Dehnung des Gases zunimmt. Bewegt sich eine Molekel im (ruhenden) Gaskern, so bleibt ihr mittlerer Inhalt an potentieller Energie unverändert. Dies ist jedoch nicht mehr der Fall, wenn eine Molekel aus dem Gaskern in die Oberfläche des Gases fliegt. In der Oberfläche des Gases sind die Kohäsionskräfte nicht mehr gleichmäßig über alle Richtungen verteilt, sondern vorwiegend nach innen hin gerichtet. Damit eine Molekel an die Gasoberfläche gelangen kann, muß sie demnach zur Überwindung dieser einseitig nach innen gerichteten Kräfte einen bestimmten Arbeitsbetrag aus ihrer translatorischen Energie aufwenden, der bis zu ihrer Rückkehr in den Gaskern in potentielle Energie übergeht.

Im Sinne Smoluchowskis kann man sich demnach ein reales Gas durch eine Kapillarschicht, eine Oberflächenhaut, begrenzt denken. Bei der Untersuchung der Vorgänge in dieser Kapillarhaut geht Smoluchowski[1]) von dem Boltzmannschen e^{-2hx}-Satze aus. Hier

[1]) M. v. Smoluchowski, Ann. Physik 48 (1915) 1098.

soll ein wesentlich einfacherer Weg beschritten werden, indem wir die kinetischen Betrachtungen von G. Jäger[1]), C. Dieterici[2]) und W. Voigt[3]) über die Vorgänge in der inhomogenen Trennschicht zwischen der tropfbar flüssigen und der dampfförmigen Phase eines homogenen Systems auf die kapillare Gashaut von Smoluchowski übertragen. Hierbei sollen die Zusammenstöße der Moleküle in der kapillaren Oberflächenhaut zunächst unberücksichtigt bleiben.

Wenn für das Vordringen der Molekeln an die Gefäßwand des (realen) Gases zur Überwindung der an der Gasoberfläche einseitig nach innen gerichteten Kapillarkräfte eine bestimmte Arbeit $^1/_2\, m s^2$ zu leisten ist, so werden nur diejenigen Moleküle die Gefäßwand erreichen können, deren Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Gefäßwand gleich oder größer als der Schwellenwert s ist. Die Anzahl dieser bevorzugten Moleküle ist für die Zeit- und Flächeneinheit gegeben durch

$$\frac{N}{c}\cdot\sqrt{\frac{3}{2\pi}}\int_s^\infty u\cdot e^{-\frac{3}{2}\cdot\frac{u^2}{c^2}}\cdot du=\frac{N c}{\sqrt{6\pi}}\cdot e^{-\frac{3}{2}\cdot\frac{s^2}{c^2}}, \tag{2}$$

wenn u diese Geschwindigkeitskomponente senkrecht zu dem betrachteten Ausschnitt der Gefäßwand, N die Molekülzahl in der Volumeinheit, und c die Quadratwurzel $\sqrt{\overline{c^2}}$ aus dem mittleren Geschwindigkeitsquadrate darstellt. Der durch die Flächeneinheit in der Zeiteinheit hindurchgetragene Arbeitsinhalt der gegen die Gefäßwand gerichteten Komponente der translatorischen Bewegung der befähigten Molekeln ist vor dem Eindringen in die Kapillarschicht

$$\frac{N}{c}\cdot\sqrt{\frac{3}{2\pi}}\cdot\frac{m}{2}\int_s^\infty u^3\cdot e^{-\frac{3}{2}\cdot\frac{u^2}{c^2}}\cdot du=\frac{N c}{\sqrt{6\pi}}\cdot e^{-\frac{3}{2}\cdot\frac{s^2}{c^2}}\cdot\left\{\frac{1}{2}\, m s^2+\frac{1}{3}\, m c^2\right\}. \tag{3}$$

Da für das Durchbrechen der oberflächlichen Kapillarschicht des Gases von der einzelnen Molekel die Arbeit $^1/_2\, m s^2$ zu leisten ist, so wird von dieser Komponente in der Zeiteinheit nur noch die translatorische Energie

$$\frac{N c}{\sqrt{6\pi}}\cdot e^{-\frac{3}{2}\cdot\frac{s^2}{c^2}}\cdot\frac{1}{3}\, m c^2=\frac{1}{3}\,\nu m c^2 \tag{4}$$

an die Flächeneinheit der Gefäßwand herangetragen, wenn ν die

---

[1]) G. Jäger, Wiener Ber. **99** (1890) 681, 860. [2]) C. Dieterici, Wied. Ann. **50** (1893) 79; **66** (1898) 826. [3]) W. Voigt, Gött. Nachr. **1896**, 341; **1897**, 19, 261.

durch (2) angegebene Anzahl der bevorzugten Moleküle darstellt. Die mittlere Energie der Molekeln nach dem Durchbruch durch die Kapillarschicht ist demnach von der Größe der Kapillarkräfte unabhängig und dieselbe wie im Gaskern. Es besteht demnach bis an die Gefäßwand heran Isothermie, und nur die Molekülzahlen ändern sich wie bei dem Barometergesetz.

Den Druck auf die Gefäßwand erhält man, wenn berücksichtigt wird, daß die Geschwindigkeit der auf sie aufprallenden Molekeln nur noch die Größe $\sqrt{u^2 - s^2}$ hat. Er ist gleich dem doppelten Betrage der in der Zeiteinheit auf die Flächeneinheit der Gefäßwand einwirkenden Stöße, und somit

$$p = \frac{N}{c} \cdot \sqrt{\frac{6}{\pi}} \cdot m \int_s^\infty u \cdot \sqrt{u^2 - s^2} \cdot e^{-\frac{3}{2}\frac{u^2}{c^2}} \cdot du. \tag{5}$$

Mit $\sqrt{u^2 - s^2} = \zeta$ erhalten wir hieraus

$$p = \frac{N}{c} \sqrt{\frac{6}{\pi}} \cdot m \int_0^\infty \zeta^2 \cdot e^{-\frac{3}{2}\frac{\zeta^2 + s^2}{c^2}} \cdot d\zeta = \frac{N m c^2}{3} \cdot e^{-\frac{3}{2}\frac{s^2}{c^2}}. \tag{6}$$

Den auf die innere Grenzfläche der Kapillarhaut wirksamen thermischen Druck müssen wir uns nun in zwei Anteile zerlegt denken. Der eine Anteil $^1/_3\, N m c^2$ wird von den Molekülen hervorgerufen, deren Mittelpunkt bis an diese Grenzfläche herangetragen wird. Er ist von der Größe RT/v. Der andere Druckanteil[1]) $\frac{RT}{v-b} - \frac{RT}{v}$ kommt durch eine Förderung der Bewegungsgröße derjenigen Moleküle zustande, die die innere Grenzfläche der Kapillarhaut nur teilweise, jedenfalls aber nicht mit ihren Mittelpunkten, erreichen. In Gleichung (6) wird nur der erste Anteil $^1/_3\, N m c^2$ berücksichtigt. Um der gesamten Bewegungsgröße Rechnung zu tragen, die aus dem Gaskern an die innere Grenzfläche der Kapillarhaut herangetragen wird, müssen wir deshalb statt (6) schreiben:

$$p = p_{\text{th.}} \cdot e^{-\frac{3}{2}\frac{s^2}{c^2}} = \frac{RT}{v-b} \cdot e^{-\frac{3}{2}\frac{s^2}{c^2}} = \frac{RT}{v-b} \cdot e^{-\frac{^1/_2 n m s^2}{RT}}, \tag{7}$$

wenn v das spezifische Volumen, R die spezifische Gaskonstante und n die Molekülzahl der Gewichtseinheit bezeichnet. Setzt man

[1]) Die Darstellung $p_{\text{th.}} = \frac{RT}{v-b}$ ist nur angenähert richtig, wie aus der Theorie des Virials hervorgeht. Für unsere Zwecke ist sie jedoch ausreichend.

$^1/_2\, n m s^2 = a/v$, weil nach VAN DER WAALS die Dehnungsarbeit verhältnisgleich zur Dichte sein soll, so erhält man als Zustandsgleichung

$$p = \frac{RT}{v-b} \cdot e^{-\frac{a}{RTv}}, \tag{7a}$$

die bereits DIETERICI[1]) aus dem BOLTZMANNschen Raumverteilungsgesetz abgeleitet hat. Sie muß jedoch schon deshalb unvollständig sein, weil sie der Förderung der Bewegungsgröße in der Kapillarhaut keine Rechnung trägt.

Vernachlässigt man bei der Gleichung von DIETERICI die Glieder höherer Ordnung der e-Potenz, so ergibt sich die einfache Beziehung

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v-b)}, \tag{7b}$$

die praktisch mit der VAN DER WAALSschen Zustandsgleichung identisch ist.

III.

Von den Molekülen, die aus dem Gaskern gegen die Gefäßwand fliegen und hierbei in die oberflächliche Kapillarhaut eindringen, wird in der Zeiteinheit ein vom Gaszustande abhängiger Anteil mit solchen Molekülen zusammenstoßen, die sich schon vorher in der Kapillarhaut befanden. Infolge des Energieaustausches zwischen den zusammenprallenden Molekülen erfährt der gegen die Gefäßwand herangetragene Impuls eine Förderung um eine Strecke, die bei einem zentralen, senkrecht zur Gefäßwand erfolgenden Stoße gleich dem Durchmesser der Molekel ist. Diese Förderung der Bewegungsgröße hat zur Folge, daß für die übersprungene Strecke keine Arbeit zur Überwindung der nach innen gerichteten Kohäsionskräfte der Kapillarhaut zu leisten ist. Die mittlere Arbeit $^1/_2\, m s^2$ für die Heranführung des Impulses der befähigten Moleküle an die Gefäßwand muß deshalb kleiner sein als die Arbeit $^1/_2\, m h^2$, die ohne eine Förderung der Bewegungsgröße für die Heranführung des Impulses an die Gefäßwand aufzuwenden wäre. Bezeichnet $^1/_2\, m \sigma^2$ die Arbeit, die im Mittel für die einzelne Molekel aus der Förderung der Bewegungsgröße in der Kapillarhaut eingespart wird, so ist

$$\frac{1}{2} m s^2 = \frac{1}{2} m h^2 - \frac{1}{2} m \sigma^2. \tag{8}$$

Hiermit liefert (6)

$$p = \frac{RT}{v-b} \cdot e^{-\frac{3}{2}\frac{s^2}{c^2}} = \frac{RT}{v-b} \cdot e^{-\frac{^1/_2\, n m h^2}{RT} + \frac{^1/_2\, n m \sigma^2}{RT}}. \tag{9}$$

[1]) Vgl. Handbuch der Physik, Bd. X. Berlin 1926. S. 138.

Der äußere Druck ist demnach um den Faktor $e^{\frac{1/2\, n m \sigma^2}{RT}}$ größer gegenüber dem Falle, in dem die Zusammenstöße der Moleküle in der Kapillarhaut vernachlässigt werden. Durch die Förderung der Bewegungsgröße in der Kapillarhaut wird also die Abweichung vom Verhalten der idealen Gase herabgemindert.

Setzen wir in (9) $^1/_2 nmh^2 = a/v$ und $^1/_2\, nm\sigma^2 = u_\sigma$, und vernachlässigen wir wieder die Glieder höherer Ordnung der e-Potenz, so ist

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v-b)} + \frac{u_\sigma}{v-b}. \tag{10}$$

Hieraus folgt entsprechend (1) für mäßige Dichten:

$$p_k = \frac{a}{v(v-b)}, \tag{11}$$

$$p_f = \frac{u_\sigma}{v-b}.$$

IV.

Wir fragen jetzt, wie groß die Wahrscheinlichkeit dw dafür ist, daß eine in die Kapillarhaut des Gases eindringende Molekel auf der unendlich kleinen Wegstrecke dH senkrecht zur Gefäßwand (H gleich Höhe der jeweils betrachteten Molekel über der inneren Grenzfläche der Kapillarhaut) mit einer anderen Molekel zusammenstößt. Diese ist gleich dem Produkte aus der mittleren Häufigkeit der Zusammenstöße auf der Wegeinheit mal der Weglänge dH, also

$$dw = \frac{\sqrt{2}\,\pi n d^2}{v} \cdot dH, \tag{12}$$

worin d den Moleküldurchmesser bezeichnet. Bei einem zentralen Zusammenstoße senkrecht zur Gefäßwand tritt eine Förderung der Bewegungsgröße um die Strecke d auf. Die mittlere Wegverkürzung ist jedoch nur von der Größe

$$d\int_0^{\pi/2} \cos\vartheta \sin\vartheta \, d\vartheta = \frac{d}{2}, \tag{13}$$

wenn ϑ den Winkel zwischen der Zentrilinie und der Relativgeschwindigkeit darstellt. Bezeichnet $k = f(H)$ die Kraft, die in der Oberflächenhaut bremsend auf die einzelne gegen die Gefäßwand fliegende Molekel einwirkt, so ist die bei der mittleren Förderung der Bewegungsgröße um die Strecke $d/2$ entgegen den Kohäsionskräften bei einem Zusammenstoß eingesparte Arbeit von der Größe

$$\delta A = \int_H^{H+d/2} k\, dH = k \cdot \frac{d}{2}, \tag{14}$$

da wir annehmen dürfen, daß k sich in dem Intervall $d/2$ nicht wesentlich ändert. Die im Mittel auf der Wegstrecke dH durch die Förderung der Bewegungsgröße eingesparte gesamte Arbeit beträgt somit

$$d\left(\frac{1}{2}\, m\sigma^2\right) = \delta A \cdot dw = \frac{\sqrt{2}\,\pi\, n\, d^3}{2v} \cdot k\,dH = \frac{b}{v} \cdot k\,dH, \tag{15}$$

worin b wieder die dem Raumanspruch der Moleküle[1]) Rechnung tragende van der Waalssche Konstante bezeichnet.

Wenn wir nun ein sehr kleines Volumelement δV der Kapillarhaut von der Molekülzahl δn senkrecht und in Richtung zur Gefäßwand gedanklich verschieben, so muß die Arbeit[2]), die für die Überwindung der auf die δn-Molekeln einwirkenden widerstrebenden Kapillarkräfte aufzubringen ist, nach dem hydrostatischen Gesetz gleich der äußeren Arbeit $pd(\delta V)$ sein, die für die Dehnung dieses Volumelementes entgegen dem äußeren Druck p bei der Verschiebung zu leisten ist. Bei einer unendlich kleinen Verschiebung gilt somit

$$p\,d(\delta V) = \delta n \cdot k\,dH \tag{16}$$

1) $\frac{\sqrt{2}}{2}\pi d^3$ ist angenähert gleich dem vierfachen Betrage des Molekularvolumens $\frac{4}{3}\left(\frac{d}{2}\right)^3 \pi$.

2) Sinngemäß wären wir wohl besser von der Änderung des thermodynamischen Potentials statt von der der freien Energie ausgegangen. Tun wir das, so tritt aber zunächst die Frage auf, ob wir in dem thermodynamischen Potential das van der Waalssche Kovolumen b zu berücksichtigen haben. Dies ist der Fall, da ja einmal für eine isotherme Änderung aus $p = RT/v - b$ die Bedingung $pdv + (v-b)dp = 0$ folgt. Bei der (gedanklichen) Verschiebung des oben betrachteten Volumelementes δV in der Kapillarhaut erfährt nun seine potentielle Energie eine Änderung, die je nach dem Vorzeichen der Verschiebung durch die produzierte bzw. absorbierte Wärme pdv zum Ausdruck kommt; sie ist für die Aufrechterhaltung der Isothermie nach außen abzuführen bzw. von außen zu ergänzen. Die Änderung des thermodynamischen Potentials muß aber gleich der produzierten bzw. absorbierten Wärme sein, so daß wir unter Berücksichtigung der Bedingung $pdv + (v-b)dp = 0$ für die Änderung der potentiellen Energie $-(v-b)dp = n\,k\,dH$ zu setzen haben. Daß für die Änderung des thermodynamischen Potentials hier $-(v-b)dp$ und nicht etwa $-vdp$ zu schreiben ist, geht auch schon daraus hervor, daß wir später auf einem ganz anderen Wege die gleichen Endergebnisse erhalten. Erwähnt sei noch, daß die Gleichung $-v\,dp = n\,k\,dH$ strenge zu der Zustandsgleichung

$$p = \frac{RT}{v-b} \cdot \left(\frac{v-b}{v_a - b} \cdot \frac{v_a}{v}\right)^{\frac{1-b}{b}} \cdot e^{-\frac{a}{RTv} - \frac{b}{v-b} + \frac{b}{v_a - b}}$$

führt, in der v_a das Volumen des Gases in der unmittelbar die Gefäßwand benetzenden äußeren Grenzschicht der Kapillarhaut bezeichnet.

oder bezogen auf die Anzahl n der Molekeln der Gewichtseinheit

$$p\,dv = \frac{RT}{v-b}\,dv = n\,k\,dH, \tag{16a}$$

woraus

$$k\,dH = \frac{RT}{n(v-b)}\,dv \tag{17}$$

folgt. Hiermit liefert (15)

$$d\left(\frac{1}{2}\,m\,\sigma^2\right) = \frac{b\,RT}{n\,v(v-b)}\cdot dv, \tag{15a}$$

oder für die Molekülzahl n der Gewichtseinheit

$$d\left(\frac{1}{2}\,n\,m\,\sigma^2\right) = \frac{b\,RT}{v(v-b)}\cdot dv. \tag{15b}$$

Wir integrieren diesen Ausdruck zwischen den Grenzen v_a des spezifischen Volumens unmittelbar an der Gefäßwand und dem spezifischen Volumen v an der inneren Grenzfläche der Kapillarhaut und erhalten

$$\frac{1}{2}\,n\,m\,\sigma^2 = RT\left\{\int\limits_v^{v_a}\frac{dv}{v-b} - \int\limits_v^{v_a}\frac{dv}{v}\right\} = RT\ln\left(\frac{v_a-b}{v_a}\cdot\frac{v}{v-b}\right). \tag{18}$$

Aus (9) und (18) folgt dann, wenn wir $^1/_2\,nmh^2 = F(v,T)$ setzen,

$$p = \frac{RT}{v-b}\cdot e^{-\frac{F(v,T)}{RT} + \ln\left(\frac{v_a-b}{v_a}\cdot\frac{v}{v-b}\right)} = \frac{RT}{v-b}\cdot\frac{v_a-b}{v_a}\cdot\frac{v}{v-b}\cdot e^{-\frac{F(v,T)}{RT}} \tag{19}$$

oder, wenn wir unter Anlehnung an die VAN DER WAALSschen Vorstellungen die eingeengtere Darstellung $^1/_2\,nmh^2 = f(T)/v$ wählen,

$$p = \frac{RT}{v-b}\cdot\frac{v_a-b}{v_a}\cdot\frac{v}{v-b}\cdot e^{-\frac{f(T)}{RTv}}. \tag{19a}$$

Da an allen Stellen der Kapillarhaut Isothermie besteht, so gilt für jeden beliebigen Punkt ε der Kapillarhaut mit dem Drucke p_ε und dem spezifischen Volumen v_ε die Beziehung $p_\varepsilon = \frac{RT}{v_\varepsilon - b}$. Dies muß auch noch für die unendlich dünne Schicht gelten, die unmittelbar die Gefäßwand benetzt. Bezeichnet p wieder den äußeren Druck, so muß demnach in den Gleichungen (18) und (19)

$$v_a - b = \frac{RT}{p}, \qquad v_a = \frac{RT}{p} + b$$

sein. Berücksichtigen wir dies in (19a), so finden wir nach einfacher Umformung

$$p^2 + \frac{RT}{b}\cdot p - \frac{R^2T^2v\cdot e^{-\frac{f(T)}{RTv}}}{b(v-b)^2} = 0. \tag{20}$$

Die (allein brauchbare) positive Wurzel dieser Gleichung führt dann

zu der dem Förderungsdruck in der Kapillarhaut Rechnung tragenden Zustandsgleichung

$$\left.\begin{aligned} p &= \frac{RT}{2b}\left\{\sqrt{1+\frac{4bv}{(v-b)^2}\cdot e^{-\frac{F(v,T)}{RT}}}-1\right\} \\ &= \frac{RT}{2b}\left\{\sqrt{1+\frac{4bv}{(v-b)^2}\cdot e^{-\frac{f(T)}{RTv}}}-1\right\}. \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

Sie weicht in ihrer äußeren Form wesentlich von den gebräuchlichen Formeln ab. Man kann sie jedoch ohne Schwierigkeit derart umformen, daß sie mit den üblichen Darstellungen vergleichbar wird. Hierzu entwickeln wir die Quadratwurzel zunächst in eine Binomialreihe. Es ist[1])

$$\left.\begin{aligned} \sqrt{1+\frac{4bv}{(v-b)^2}\cdot e^{-\frac{a}{RTv}}} &= 1+\frac{1}{2}\cdot\frac{4bv}{(v-b)^2}\cdot e^{-\frac{a}{RTv}} \\ &-\frac{1}{8}\cdot\frac{4^2b^2v^2}{(v-b)^4}\cdot e^{-\frac{2a}{RTv}}+\frac{1}{16}\cdot\frac{4^3b^3v^3}{(v-b)^6}\cdot e^{-\frac{3a}{RTv}} \\ &-\frac{5}{128}\cdot\frac{4^4b^4v^4}{(v-b)^8}\cdot e^{-\frac{4a}{RTv}}+\cdots \end{aligned}\right\} \tag{22}$$

Mit (21) ergibt dies

$$\left.\begin{aligned} p = \frac{RT}{v-b}\cdot e^{-\frac{a}{RTv}}+\frac{RT}{v-b}\Big\{&\frac{b}{v-b}\cdot e^{-\frac{a}{RTv}}-\frac{bv^2}{(v-b)^3}\cdot e^{-\frac{2a}{RTv}} \\ &+\frac{2b^2v^3}{(v-b)^5}\cdot e^{-\frac{3a}{RTv}}-\frac{5b^3v^4}{(v-b)^7}\cdot e^{-\frac{4a}{RTv}}+\cdots\Big\} \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

Das erste Glied der rechten Seite stellt, wie im vorhergehenden Abschnitt, den Teil $p_{th.} - p_k$ des äußeren Druckes dar. Die zusätzliche unendliche Reihe der rechten Seite gibt dann den Förderungsdruck p_f an. Seine tatsächliche Einflußnahme ist in dieser unübersichtlichen Form nicht zu erkennen. Wir entwickeln deshalb in (22)

$$\left.\begin{aligned} \frac{v}{(v-b)^2}\cdot e^{-\frac{a}{RTv}} &= e^{-\frac{a}{RTv}}\left\{\frac{1}{v}+2\frac{b}{v^2}+3\frac{b^2}{v^3}+4\frac{b^3}{v^4}+5\frac{b^4}{v^5}+6\frac{b^5}{v^6}+\cdots\right\} \\ -\frac{v^2}{(v-b)^4}\cdot e^{-\frac{2a}{RTv}} &= -e^{-\frac{2a}{RTv}}\left\{\frac{1}{v^2}+4\frac{b}{v^3}+10\frac{b^2}{v^4}+20\frac{b^3}{v^5}+35\frac{b^4}{v^6}+\cdots\cdots\right\} \\ \frac{v^3}{(v-b)^6}\cdot e^{-\frac{3a}{RTv}} &= e^{-\frac{3a}{RTv}}\left\{\frac{1}{v^3}+6\frac{b}{v^4}+21\frac{b^2}{v^5}+56\frac{b^3}{v^6}+\cdots\cdots\right\} \\ -\frac{v^4}{(v-b)^8}\cdot e^{-\frac{4a}{RTv}} &= -e^{-\frac{4a}{RTv}}\left\{\frac{1}{v^4}+8\frac{b}{v^5}+36\frac{b^2}{v^6}+\cdots\cdots\right\} \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned}\right\} \tag{24}$$

[1]) Wir schreiben hier der Einfachheit halber $f(T) = a$, bleiben uns jedoch dessen bewußt, daß a nach der Erfahrung eine Temperaturfunktion sein sollte.

Stellen wir hierin auch noch die e-Potenzen durch die entsprechenden unendlichen Reihen dar, und multiplizieren wir die ersten Glieder der Reihenprodukte aus, so ergibt sich hiermit aus (21)

$$\left.\begin{aligned} p = \frac{RT}{v}\Big\{1 + \frac{1}{v}\left(b - \frac{a}{RT}\right) + \frac{1}{v^2}\left(b^2 + \frac{a^2}{2!\,R^2T^2}\right) \\ + \frac{1}{v^3}\left(b^3 - \frac{a^3}{3!\,R^3T^3} + \frac{ab}{RT}\left(2b - \frac{a}{RT}\right)\right) + \cdots\Big\} \end{aligned}\right\} \tag{21a}$$

Wir ersehen hieraus, daß der Förderungsdruck p_f trotz der anscheinend so abweichenden Form der Gleichung (21) erst auf den vierten Virialkoeffizienten Einfluß nimmt. Trotzdem darf er bei größeren Dichten nicht vernachlässigt werden, wie später ersichtlich wird.

Man kann die Gleichung (21) auch in die Form

$$p = \frac{RT}{v-b} \cdot \frac{\sqrt{(v-b)^2 + 4bv \cdot e^{-\frac{a}{RTv}}} - (v-b)}{2b} \tag{21b}$$

bringen. Setzen wir hierin

$$\sqrt{(v-b)^2 + 4bv \cdot e^{-\frac{a}{RTv}}} - (v-b) = 2b_k,$$

so ist b_k offenbar eine Raumgröße, die mit zunehmendem Einfluß der Kohäsionskräfte einschrumpft. Und zwar verhält sich hierbei der äußere Druck zum thermischen Drucke wie b_k zu der VAN DER WAALSschen Größe b.

Die Zustandsgleichung (21) läßt sich auch noch auf einem wesentlich einfacheren Wege ableiten. Aus Gleichung (7) folgt zunächst[1])

$$\frac{1}{2}\,nmh^2 = -RT\int_1^2 \frac{dp_{\text{th.}}}{p_{\text{th.}}} = -\int_1^2 (v-b)\,dp_{\text{th.}} = \int_1^2 p_{\text{th.}}\,dv = \int_1^2 \frac{RT}{v-b}\,dv.$$

Dies gilt aber nur für punktförmige Molekeln bzw. für den Fall, daß die Moleküle in der Kapillarschicht keine Förderung der Bewegungsgröße erfahren. Tritt eine solche Förderung der Bewegungsgröße jedoch auf, so wird im Differential von der Arbeit $\int_1^2 p_{\text{th.}}\,dv$ offenbar der Betrag der Förderung der Bewegungsgröße

$$d\left(\frac{1}{2}\,nm\sigma^2\right) = \left\{\frac{RT}{v-b} - \frac{RT}{v}\right\}dv$$

[1]) Infolge der Isothermie gilt in der Kapillarhaut überall die Beziehung $p_{\text{th.}}\,dv + (v-b)\,dp_{\text{th.}} = 0.$

eingespart, was über die ganze Kapillarschicht hinweggenommen den Arbeitsbetrag

$$\frac{1}{2} n m \sigma^2 = R T \left\{ \int_v^{v_a} \frac{dv}{v-b} - \int_v^{v_a} \frac{dv}{v} \right\}$$

ausmacht. Diese Beziehungen sind identisch mit unseren früheren Gleichungen (15b) und (18).

V.

Für den kritischen Zustand muß $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0$ und $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = 0$ sein. Für die erste Bedingung liefert (21)

$$a = R T_k v_k \cdot \frac{v_k + b}{v_k - b} \tag{25}$$

und für die zweite

$$a = 2 \frac{R T_k v_k^2}{(v_k - b)} \left\{ 1 - \sqrt{\frac{1}{2} - \frac{b}{v_k}} \right\}. \tag{26}$$

Nach (25) und (26) ist die Größe des kritischen Volumens festgelegt durch die Beziehung

$$v_k = (1 + \sqrt{2}) \cdot b. \tag{27}$$

Die Zustandsgleichung (21) hat, wie es die Erfahrung verlangt, auf der kritischen Isotherme im kritischen Punkte einen Wendepunkt, so daß auf dieser Isotherme auch kleinere Volumina als das kritische auftreten können.

Aus (25) und (27) folgt weiterhin

$$a = R T_k b (1 + \sqrt{2})^2, \tag{25a}$$

so daß der kritische Druck stets den Wert

$$p_k = \frac{R T_k}{2 b} \left\{ \sqrt{1 + 2(1 + \sqrt{2}) \cdot e^{-(1 + \sqrt{2})}} - 1 \right\} \tag{28}$$

annehmen sollte. Faßt man a als Konstante auf, und setzt $\mathfrak{t} = \frac{T}{T_k}$, $\mathfrak{p} = \frac{p}{p_k}$ und $\mathfrak{V} = \frac{v}{v_k}$, so läßt sich die Zustandsgleichung (21) in die reduzierte Form

$$\mathfrak{p} = \mathfrak{t} \cdot \frac{\sqrt{1 + \frac{4(1 + \sqrt{2}) \mathfrak{V}}{((1 + \sqrt{2}) \mathfrak{V} - 1)^2} \cdot e^{-\frac{1 + \sqrt{2}}{\mathfrak{t} \cdot \mathfrak{V}}}} - 1}{\sqrt{1 + 2(1 + \sqrt{2}) \cdot e^{-(1 + \sqrt{2})}} - 1} \tag{21c}$$

bringen, in der keinerlei individuelle Konstanten mehr auftreten. Man kann also das Gesetz der übereinstimmenden Zustände unter bestimmten Voraussetzungen auch gaskinetisch beweisen.

Ist dagegen $a = f(T)$ eine Temperaturfunktion, so gelten die eben entwickelten Beziehungen nur für die kritische Isotherme, indem

$$a = f(T_k) = R T_k b (1 + \sqrt{2})^2 \tag{25b}$$

ist. Irgendeine Vorschrift über die Form dieser Temperaturfunktion geht aus unseren Betrachtungen nicht hervor. Da jedoch auch für ein temperaturabhängiges a unsere Formeln im kritischen Punkte gültig bleiben sollten, so müßte der kritische Faktor $s = \frac{RT_k}{p_k v_k}$ für alle realen Gase, soweit sich in ihnen nicht die Molekülzahl der Gewichtseinheit ändert, den gleichen Wert annehmen.

Unsere Formeln ergeben für den kritischen Faktor den Wert $s = 4{\cdot}2$. Er steht somit dem des anomalen Wasserdampfes näher als dem der sogenannten Normalstoffe. Unsere Betrachtungen müssen deshalb irgendwo eine Lücke aufweisen, durch die wesentliche Eigenschaften der realen Gase unberücksichtigt blieben. Wenn wir unsere Entwicklungen noch einmal überprüfen, so finden wir — abgesehen von den am Schluß dieses Aufsatzes hervorgehobenen Einschränkungen —, daß wir uns lediglich durch die Beziehung

$$\frac{1}{2} n m h^2 = \frac{a}{v} = \frac{f(T)}{v}$$

einseitig festgelegt haben. Nun sind die Kohäsionskräfte maßgeblich von dem elektrischen Aufbau der Moleküle abhängig, und somit auch die Arbeit $^1/_2\, nmh^2$. Dem individuellen elektrischen Aufbau der Molekeln können wir aber nur gerecht werden, wenn wir die Arbeit $^1/_2\, nmh^2$ in der erweiterten Form

$$\frac{1}{2} n m h^2 = \frac{a_1}{v} + \frac{a_2}{v^2} + \frac{a_3}{v^3} + \cdots \qquad (29)$$

darstellen. Wir wollen uns hier lediglich auf die Erweiterung durch das quadratische Glied beschränken. Unsere Zustandsgleichung hat demnach jetzt die abgeänderte Form

$$p = \frac{RT}{2b} \cdot \left\{ \sqrt{1 + \frac{4bv}{(v-b)^2} \cdot e^{-\frac{a_1}{RTv} - \frac{a_2}{RTv^2}}} - 1 \right\}. \qquad (21\,\text{d})$$

Für den kritischen Zustand ergeben die Bedingungen $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0$ und $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = 0$ zunächst

$$a_1 = R T_k v_k \frac{v_k + b}{v_k - b} - 2\frac{a_2}{v_k} \qquad (29)$$

und weiterhin

$$a_2 = -\frac{R T_k b v_k^2}{2(3v_k - b)} \cdot \left\{ \frac{v_k - b}{b} - 2\frac{b}{v_k - b} \right\}. \qquad (30)$$

a_2 ist somit eine negative Größe. Aus (29) und (30) findet man dann

$$a_1 = \frac{2 R T_k v_k^2}{3 v_k - b} \cdot \left\{ \frac{v_k}{v_k - b} + \frac{v_k + b}{v_k} \right\}. \qquad (29\,\text{a})$$

Da a_1 und a_2 Temperaturfunktionen $a_1 = f_1(T)$, $a_2 = f_2(T)$ sein werden, so können diese Beziehungen wieder nur für die kritische Isotherme gültig sein, indem hier die Werte $f_1(T_k)$ und $f_2(T_k)$ vorgeschrieben sind.

Um den Einfluß des zusätzlichen (quadratischen) Gliedes im Exponenten der e-Funktion beurteilen zu können, bilden wir die absoluten Quotienten

$$\left|\frac{a_1}{a_2}\right| = \frac{4(2v_k^2 - b^2)}{v_k((v_k - b)^2 - 2b^2)} \quad \text{bzw.} \quad \left|\frac{a_1}{RT_k v_k} \Big/ \frac{a_2}{RT_k v_k^2}\right| = \frac{4(2v_k^2 - b^2)}{(v_k - b)^2 - 2b^2}. \tag{31}$$

Hiernach kann dieser Einfluß ganz beträchtlich sein. Für $a_2 = 0$ folgt aus (30) wieder die frühere Bedingung $v_k = (1 + \sqrt{2}) \cdot b$ der Gleichung (27).

Für den kritischen Zustand gilt nach dem Vorhergehenden

$$\frac{a_1}{RT_k v_k} + \frac{a_2}{RT_k v_k^2} = \frac{7v_k^2 + 2bv_k - 3b^2}{2(3v_k^2 - 4bv_k + b^2)}, \tag{32}$$

so daß der kritische Druck für solche (reale) Gase, bei denen in der Arbeit $^1/_2\, nmh^2$ nur noch das quadratische Glied hervortritt, gegeben ist durch

$$p_k = \frac{RT_k}{2b} \cdot \left\{ \sqrt{1 + \frac{4bv_k}{(v_k - b)^2} \cdot e^{-\frac{7v_k^2 + 2bv_k - 3b^2}{2(3v_k^2 - 4bv_k + b^2)}}} - 1 \right\}. \tag{33}$$

Um diese Formel praktisch auswerten zu können, muß die VAN DER WAALSsche Größe b gegeben sein. Setzt man hierin $v_k = 3b$, was nach dem nächsten Abschnitt für manche Stoffe ungefähr zutreffen dürfte, so erhält man hiermit den kritischen Faktor $s = 3{\cdot}80$, der annähernd dem der sogenannten Normalstoffe entspricht und mit dem der WOHLschen Zustandsgleichung ($s = 3{\cdot}75$) gut übereinstimmt. Die Gleichung (21d) kommt dem tatsächlichen Verhalten der realen Gase somit wesentlich näher als die Gleichung (21).

Die Erweiterung unserer Zustandsgleichung, die wir unter Berücksichtigung des verschiedenen elektrischen Aufbaues der Stoffe vornehmen mußten, tritt rein äußerlich genommen erstmalig im dritten Virialkoeffizienten durch ein zusätzliches Glied in Erscheinung. Nach der Erfahrung müßte aber eine Verschiedenheit im elektrischen Aufbau sich bereits im zweiten Virialkoeffizienten auswirken. Wir wollen zunächst annehmen, daß die Koeffizienten $a_1, a_2 \ldots$ in Gleichung (29) Konstante sind. Nun erhalten wir für den Fall, daß in (29) alle Koeffizienten bis auf a_1 praktisch verschwinden, für den Koeffizienten a_1, der ja in den zweiten Virialkoeffizienten eingeht, die Vorschrift

$$a_1 = RT_k v_k \cdot \frac{v_k + b}{v_k - b}. \tag{25}$$

In dem nächstliegenden Falle, daß in (29) alle Koeffizienten bis auf a_1 und a_2 vernachlässigt werden dürfen, erhalten wir für a_1 eine andere Vorschrift[1])

$$a_1 = R T_k v_k \frac{v_k + b}{v_k - b} - \frac{2 a_2}{v_k} = \frac{2 R T_k v_k^2}{3 v_k - b} \left\{ \frac{v_k}{v_k - b} + \frac{v_k + b}{v_k} \right\}. \quad (29) \text{ bzw. } (29\text{a})$$

Würden wir nun der Reihe nach auch die Koeffizienten a_3, a_4 usw. in (29) von Null verschieden sein lassen, so würden wir immer neue, anders geartete Darstellungen von a_1 erhalten. Das bedeutet aber, daß der zweite Virialkoeffizient unserer erweiterten Zustandsgleichung vom elektrischen Aufbau der Moleküle abhängig ist. Dies ist unmittelbar allerdings nur für den Fall ersichtlich, daß a_1 eine Konstante ist. Wenn aber a_1 eine Temperaturfunktion sein soll, wie es die Erfahrung verlangt, so erhalten wir zunächst nur verschiedene Vorschriften über den Wert von a_1 in der kritischen Isotherme. Diese Abweichungen der Werte a_1 voneinander können aber nur dann in der kritischen Isotherme auftreten, wenn sie auch in allen anderen Zustandsbereichen mehr oder weniger stark zum Ausdruck kommen, auch dann, wenn die Koeffizienten a von (29) Temperaturfunktionen sind, da ja die Gaszustände stetig ineinander übergehen.

Unsere erweiterte Zustandsgleichung teilt die Stoffe demnach in verschiedene Klassen ein, wie es der Erfahrung entspricht. Die erste Klasse stellen diejenigen Gase dar, bei denen in (29) alle Koeffizienten außer a_1 verschwinden. Sie entsprechen strenge der VAN DER WAALSschen Vorschrift, daß die Dehnungsarbeit verhältnisgleich zur Dichte sein soll. Offenbar trifft dies für die meisten Stoffe nicht zu, da der kritische Faktor für diese Klasse den Wert $s = 4{\cdot}2$ annehmen muß. Die zweite Klasse enthält dann diejenigen Stoffe, bei denen außer a_1 merklich nur noch a_2 hervortritt. Fährt man so fort, so kann man theoretisch eine beliebige Anzahl von Stoffklassen festlegen.

Diese Einteilung zeigt allerdings eine gewisse Einseitigkeit. So wäre es durchaus denkbar, daß in (29) außer a_1 praktisch nur noch etwa a_3 oder a_4 für einen bestimmten Stoff merklich in Erscheinung treten. Diese Einseitigkeit ist somit darin begründet, daß (29) eine völlig unbestimmte Funktion der Arbeit $^1/_2\, nmh^2$ darstellt. Eine wirklich sinngemäße Einteilung in Stoffklassen wäre deshalb zweck-

[1]) Gegenüber (25) erhält a_1 hier ein zusätzliches Glied, das von a_2 abhängig ist, so daß der zweite Virialkoeffizient hiermit einen höheren Wert als mit (25) annimmt, da ja a_2 eine negative Größe ist.

mäßig solange zurückzustellen, bis man aus dem Studium der Gesetze des elektrischen Aufbaues der Moleküle Hinweise[1]) dafür erhalten hat, wie die völlig unbestimmte Darstellung (29) funktionell einzuengen ist.

Es fragt sich nun allerdings, ob wir hinsichtlich unseres Versuches, die Zustandsgleichung (21) durch Erweiterung des Exponenten der e-Funktion durch höhere Glieder der Erfahrung besser anzupassen, überhaupt auf dem richtigen Wege sind. Wenn wir von den am Schlusse hervorgehobenen Einschränkungen des Gültigkeitsbereiches unserer Betrachtungen absehen, so war jedenfalls ein anderer Ausweg nicht ersichtlich. In Anbetracht der immerhin noch bestehenden Unsicherheit wäre es nun ratsam, uns nach einem Kriterium umzusehen, das unser Vorgehen stützen könnte. Ein solches Kriterium finden wir durch den sinngemäßen Einsatz der Verdampfungswärmen in unsere Formeln, wie der nächste Abschnitt zeigt. Die Verdampfungswärmen geben die calorisch gemessenen Arbeiten $^1/_2\, nmh^2$ an, die für den Durchbruch der Moleküle einer Flüssigkeit durch die kapillare Trennschicht in den berührenden Dampf aufzuwenden sind. Bei einem Einsatze der Verdampfungswärmen in unsere Formeln bleibt die Frage zunächst vollkommen offen, in welcher Abhängigkeit sich die Verdampfungswärmen von Temperatur und Volumen der verdampfenden Flüssigkeit befinden, da wir ja nur die gemessenen Zahlenwerte verwenden. Es läßt sich jedoch folgendes von vornherein sagen.

Wenn wir in Gleichung (21) $F(v, T) = {}^1/_2\, n m h^2$ durch die van der Waalssche Vorschrift

$$\frac{1}{2}\, n m h^2 = \frac{a}{v}$$

einengen, so gilt unsere Gleichung lediglich für eine solche Stoffklasse, deren kritischer Faktor $s = 4{\cdot}2$ ist, auch wenn a eine beliebige Temperaturfunktion darstellt. Wenn wir nun an Stelle von $^1/_2\, nmh^2$ zur Bestimmung der van der Waalsschen Größe b die calorisch gemessenen Verdampfungswärmen einsetzen — wie dies im nächsten Abschnitt bei der Darstellung des Druckgleichgewichtes zwischen Flüssigkeit und Dampf geschieht, so dürften wir, soweit die von van der Waals übernommene Beziehung strenge aufrecht zu erhalten

[1]) Derartige Betrachtungen müßten von dem (quantenmechanisch begründeten) Londonschen Anziehungspotential ausgehen.

ist, nur für solche Stoffe vernünftige Angaben über die Größe b bekommen, deren kritischer Faktor tatsächlich den Wert $s = 4{\cdot}2$ hat. Nun erhalten wir aber im nächsten Abschnitt für Wasser, Kohlensäure und Ammoniak, die hinsichtlich ihres kritischen Faktors recht weit auseinanderliegen (wobei keiner dieser Stoffe den kritischen Faktor $s = 4{\cdot}2$ hat), recht plausible Werte der Größe b. Dies kann lediglich auf den Umstand zurückzuführen sein, daß die Darstellung von $^1/_2\, nmh^2$ durch die VAN DER WAALSsche Beziehung unvollkommen ist, während die Verdampfungswärmen tatsächlich ein im Sinne der Beziehung (29) erweitertes Gesetz umschreiben. Durch die Ergebnisse des nächsten Abschnittes wird somit die erweiterte Form unserer Zustandsgleichung wesentlich gestützt.

VI.

Gleichung (21) bleibt auch dann noch gültig, wenn wir statt der Vorgänge in der kapillaren Oberflächenhaut realer Gase die Vorgänge in der inhomogenen Trennschicht zwischen der tropfbar flüssigen und dampfförmigen Phase eines homogenen Stoffes betrachten. Dann wird die Arbeit $^1/_2\, nmh^2$ gleich der äußeren[1]) Verdampfungs-

[1]) Nach den oben zitierten Arbeiten von VOIGT und DIETERICI sollte

$$\frac{1}{2}\, nmh^2 = \varrho$$

sein, wenn ϱ die innere Verdampfungswärme bezeichnet. Diese Auffassung ist jedoch falsch, wie folgende kurze Betrachtung zeigt. Wir hatten oben die Beziehung

$$\frac{1}{2}\, nmh^2 = \int_1^2 p_{\text{th.}}\, dv$$

gefunden. Statt deren kann man auch schreiben

$$\frac{1}{2}\, nmh^2 = \int_1^2 (p_k + p)\, dv.$$

Nun ist aber
$$\int_1^2 p_k\, dv = \varrho\,,$$

so daß
$$\frac{1}{2}\, nmh^2 = \varrho + \int_1^2 p\, dv = r$$

sein muß.

Da die verdampfenden Molekeln die kapillare Trennschicht vollständig durchbrechen müssen, ist es selbstverständlich, daß $r = {}^1/_2\, nmh^2$ und nicht etwa $r = {}^1/_2\, nms^2 = {}^1/_2\, nmh^2 - {}^1/_2\, nm\sigma^2$ sein muß. Denn bei der Betrachtung der Verdampfungsvorgänge spielt die Förderung der Bewegungsgröße in der kapillaren Trennschicht keine Rolle. Hingegen ist dies natürlich beim Druckgleichgewicht zwischen den beiden koexistierenden Phasen der Fall.

wärme r, so daß der Druck der Flüssigkeit unmittelbar an der Oberfläche der Kapillarhaut nach (21) gegeben ist durch

$$p = \frac{RT}{2b}\left\{\sqrt{1+\frac{4bv''}{(v''-b)^2}\cdot e^{-r/RT}}-1\right\}, \tag{34}$$

wenn die einmal gestrichenen Zustandsgrößen sich auf den Dampf, die zweimal gestrichenen auf die tropfbar flüssige Phase beziehen. Im Dampfe besteht der thermische Druck $p_{\text{th.}} = \frac{RT}{v'-b}$, so daß sich aus der Forderung nach Druckgleichgewicht an der Oberfläche der Kapillarhaut

$$\frac{RT}{v'-b} = \frac{RT}{2b}\left\{\sqrt{1+\frac{4bv''}{(v''-b)^2}\cdot e^{-r/RT}}-1\right\} \tag{35}$$

ergibt. Hieraus folgt die Beziehung

$$\frac{v''}{v'}\cdot\left(\frac{v'-b}{v''-b}\right)^2 = e^{r/RT}. \tag{36}$$

Sie unterscheidet sich von der bisher üblichen Darstellung

$$\frac{v'-b}{v''-b} = e^{r/RT} \tag{37}$$

durch den Faktor der linken Seite:

$$\frac{v''}{v''-b}\bigg/\frac{v'}{v'-b}.$$

Aus (36) folgt die Angabe

$$b = \left(v' - v''\cdot\sqrt{\frac{v'}{v''}\cdot e^{r/RT}}\right)\bigg/\left(1-\sqrt{\frac{v'}{v''}\cdot e^{r/RT}}\right),$$

die wir an der Erfahrung nachprüfen können. Für Ammoniak erhalten wir hieraus mit $R = 49{\cdot}70$ die in Tabelle 1 mitgeteilten Werte b.

Tabelle 1. Die VAN DER WAALSsche Konstante b für Ammoniak[1]).

t °C	r kcal/kg	v' m³/kg	v'' m³/kg	b m³/kg
−40	331·3	1·550	0·001449	0·0014
−20	317·3	0·6236	0·001506	0·0014
0	301·5	0·2897	0·001567	0·0014
+20	283·6	0·1494	0·001639	0·0014
+40	262·8	0·0833	0·001721	0·0014

Für Kohlensäure ergeben sich mit $R = 19{\cdot}28$ die Werte b der Tabelle 2:

[1]) Nach R. MOLLIER, berichtigt nach den Normen für Leistungsversuche an Kältemaschinen, Din 1951.

Tabelle 2. Die VAN DER WAALSsche Konstante b für Kohlensäure[1]).

t °C	r kcal/kg	v' m³/kg	v'' m³/kg	b m³/kg
−30	72·32	0·0267	0·00093	0·00075
−20	67·20	0·0192	0·00097	0·00075
−10	61·54	0·0142	0·00102	0·00075
0	55·03	0·0104	0·00109	0·00075
+10	47·05	0·0075	0·00117	0·00075
+20	36·20	0·0052	0·00130	0·00073
+25	28·74	0·0042	0·00142	0·00073
+30	15·34	0·0030	0·00167	0·00068

und für Wasser mit $R = 47{\cdot}503$ die Werte b der Tabelle 3:

Tabelle 3. Die VAN DER WAALSsche Konstante b für Wasser[2]).

t °C	r kcal/kg	v' m³/kg	v'' m³/kg	b m³/kg
100	539·2	1·675	0·001043	0·00098
200	464·3	0·1275	0·001156	0·00102
300	334·7	0·02158	0·001403	0·00103
350	209·1	0·00865	0·001739	0·00100

Die VAN DER WAALSsche Größe b ist in allen drei Fällen nur wenig veränderlich. Lediglich zum kritischen Punkt hin macht sich (bei der Kohlensäure) ein stärkerer Abfall bemerkbar. Dies könnte vielleicht durch folgenden Umstand begründet sein. Wir haben bei unserer Ableitung die VAN DER WAALSsche Größe b als Konstante behandelt. Sie ist jedoch in Wirklichkeit sowohl eine Funktion des Volumens als auch der Temperatur. Infolge dieser Volumabhängigkeit dürfte b in der tropfbar flüssigen Phase nicht genau denselben Wert wie in der dampfförmigen Phase haben, wenn dieser Unterschied auch verhältnismäßig klein sein mag. Die Temperaturabhängigkeit von b ist dadurch[3]) bedingt, daß bei geringeren Molekulargeschwindigkeiten der wirksame Moleküldurchmesser bei der Berechnung der mittleren freien Weglänge infolge der VAN DER WAALSschen Kräfte vergrößert erscheint. Dies wirkt sich dahin aus, daß b mit steigender

[1]) Nach AMAGAT und MOLLIER, berichtigt nach Din 1951. [2]) Nach R. MOLLIER, Neue Tabellen und Diagramme für Wasserdampf. 7. Aufl. Berlin 1932. [3]) Eine Temperaturabhängigkeit von b ist auch daraus herzuleiten, daß die Moleküle in Wirklichkeit keine starren Kugeln darstellen, so daß das Eindringen der Molekeln ineinander mit der Heftigkeit der Stöße, also mit steigender Temperatur, zunehmen sollte. Dieser Effekt müßte ebenfalls zu einer (begrenzten) Abnahme von b mit wachsender Temperatur führen.

Temperatur einem unteren Grenzwert zustrebt. Schließlich wäre es noch denkbar, daß in der Nähe des kritischen Zustandes assoziative Vorgänge auftreten. Jedenfalls darf aber festgestellt werden, daß die hier ermittelte Beziehung (36) zu wesentlich plausibleren Werten b führt als die bisher benutzte Darstellung (37). Hervorgehoben sei noch, daß die für die Kohlensäure und Wasser ermittelten Werte b sehr genau der Forderung der VAN DER WAALSschen Zustandsgleichung entsprechen, daß das kritische Volumen gleich dem dreifachen Betrage von b sein soll.

VII.

Die Voraussetzungen, unter denen die hier entwickelten Gleichungen gültig sind, unterliegen mancherlei Einschränkungen. Wir haben stillschweigend unterstellt, daß sich die Molekeln wie völlig starre Kugeln verhalten. Wir haben also die Zeit, während derer die Moleküle bei einem Zusammenstoße aufeinander einwirken, vernachlässigt. Wir haben ferner die mittlere freie Weglänge nur in einer sehr vereinfachten Form eingesetzt. Schließlich wird auch bei den hier gefundenen Formeln der Druck für $v = b$ unendlich, während dies erst für $v = b/3$ der Fall sein sollte. Aber diesen Mängeln sind wohl alle praktisch brauchbaren Zustandsgleichungen unterworfen. Worauf es bei diesen Untersuchungen ankam, war das bescheidene Ziel, den Einfluß der Förderung der Bewegungsgröße in der Kapillarhaut in die formale Darstellung des Verhaltens der realen Gase in einer möglichst einfachen Weise hineinzunehmen.

Sicherlich lassen sich die hier entwickelten Formeln noch in mancher Hinsicht ohne Schwierigkeit verbessern. So könnte man ohne weiteres etwa die SUTHERLANDsche Konstante berücksichtigen. Aber das dürfte zunächst wohl von einer untergeordneten Bedeutung sein. Wichtiger ist die Prüfung der Frage, ob die prinzipielle Seite der hier durchgeführten Entwicklungen einen wirklichen Fortschritt darstellt. Nach den Ergebnissen des vorigen Abschnittes scheint dies der Fall zu sein. Es bleibt nun abzuwarten, wie sich unsere Formeln in der Theorie der Lösungen, insbesondere bei der Behandlung der osmotischen Arbeit, bewähren.

Über das heterogene Gleichgewicht in binären Mischungen mit maximalen Dampfdrucken.

Von

R. Vogel.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 3. 9. 38.)

Erörterung von Resultaten von E. Jänecke: die von ihm angezweifelte Ausnahme von der Phasenregel in Systemen mit maximalen Dampfdrucken und lückenloser Mischkristallbildung der Komponenten folgt in einem bestimmten Grenzfall aus dem Gibbsschen Satz und das Einmünden einer *pt*-Kurve maximalen Druckes in den Quadrupelpunkt ist ein möglicher Sonderfall.

E. Jänecke hat kürzlich[1]) die Temperatur-, Druck- und Konzentrationsabhängigkeit des Gleichgewichtes behandelt für die beiden Fälle, daß in den flüssigen Mischungen zweier Stoffe Dampfdruckmaxima auftreten und daß 1. die beiden Komponenten, ohne Mischkristalle zu bilden, eutektisch kristallisieren, 2. eine lückenlose Mischkristallreihe bilden. Ähnliche Verhältnisse sind in den „Heterogenen Gleichgewichten“ [2]) von mir beschrieben worden. Da der Gegenstand im Rahmen des Handbuches mit der Beschreibung eines Sonderfalles nur gestreift werden konnte, so ist es sehr zu begrüßen, daß E. Jänecke sich der Mühe unterzogen hat, den allgemeinen Fall klarzulegen und zu zeigen, wie beim Auftreten maximaler Dampfdrucke flüssiger binärer Mischungen die *pt*-Kurve der maximalen Drucke unter der Voraussetzung eutektischer Kristallisation bzw. der Mischkristallbildung im allgemeinen verlaufen muß. Jedoch werden in diesen Arbeiten einige Behauptungen aufgestellt, welche eine Aufklärung erfordern.

1. Es wird behauptet, daß die von mir auf S. 195 der „Heterogenen Gleichgewichte“ statuierte Ausnahme von der Phasenregel nicht existiere. Die Bedingungen, unter denen die Ausnahme in einem System mit lückenloser Mischkristallreihe der Komponenten auftritt, sind aus Fig. 1 (Abb. 150 der „Heterogenen Gleichgewichte“) ersichtlich. In einem Punkte M der *pt*-Ebene schneiden sich vier Kurven

---

[1]) E. Jänecke, Z. physik. Chem. (A) **182** (1938) 177 bis 185 und 413 bis 420.

[2]) Bd. II des Handbuches der Metallphysik von G. Masing. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1937.

univarianten Gleichgewichtes, von denen aber nur eine, nämlich die Raumkurve $O_A M O_B$ der Phasenregel entsprechend ein Gleichgewicht zwischen drei Phasen, Dampf, Flüssigkeit und Mischkristallen, ausdrückt, deren relative Zusammensetzungen man aus den px- und tx-Projektionen der drei Zweige der pt-Kurve ersehen kann. Dagegen bezeichnen die drei anderen pt-Kurven $m_1 M$, $m_2 M$ und $m_3 M$ Gleichgewichte mit nur zwei Phasen, Dampf und Flüssigkeit ($m_1 M$), Flüssigkeit und Mischkristalle ($m_2 M$) und Dampf und Mischkristalle ($m_3 M$), welche, trotzdem eine Phase zu wenig vorhanden ist, nach dem Satz von Gibbs über die bekannte Ausnahme von der Phasenregel, ebenfalls

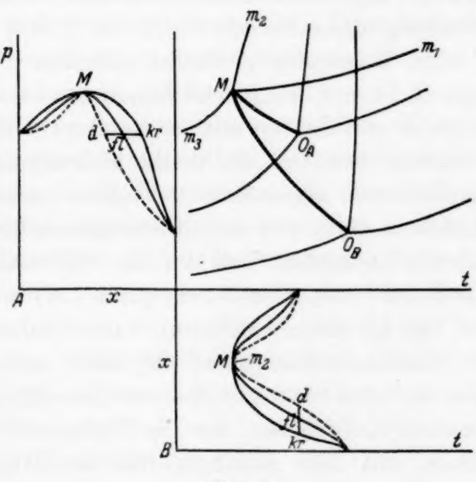


Fig. 1.

univariant sind, weil diese Kurven Maxima des Druckes bzw. Minima der Temperatur darstellen. Für solche Punkte konstatiert der erwähnte Satz ja einen um 1 zu kleinen Freiheitsgrad und gleiche Zusammensetzung der koexistierenden Phasen.

Unter diesen Umständen muß es notwendig zu einem Punkt M nonvarianten Gleichgewichtes kommen, welches nicht durch vier, sondern nur durch drei Phasen: Mischkristalle, Flüssigkeit und Dampf gebildet wird, die alle drei dieselbe Zusammensetzung haben. Das bedeutet, daß der von einem Mischkristall M ausgesandte Dampf, mit welchem jener bei der Temperatur t_M und dem Druck p_M im Gleichgewicht ist, die gleiche Zusammensetzung hat wie der Mischkristall und daß dieser bei Wärmezufuhr zu einer Flüssigkeit der

nämlichen Zusammensetzung schmilzt, ohne daß Temperatur und Druck sich ändern.

Dieses 3-Phasengleichgewicht M mit zu kleinem Freiheitsgrad ist gegenüber den bekannten, der Regel nicht folgenden 2-Phasengleichgewichten der Dampfdruckmaxima oder -minima in binären flüssigen Mischungen keine grundsätzlich neue Ausnahme von der Phasenregel, sondern folgt einfach aus dem Gibbsschen Satze, da ja der Punkt M der Kurve $O_A MO_B$, wo das im übrigen univariante 3-Phasengleichgewicht nonvariant wird, ein Maximum des Druckes und zugleich ein Minimum der Temperatur für diese Kurve darstellt.

Von den in Fig. 1 angenommenen Verhältnissen unterscheidet sich Jäneckes Darstellung (diese Zeitschrift (A) 182 (1938) S. 414, Fig. 1) dadurch, daß nicht in einem *pt*-Punkt alle drei Phasen (Mischkristalle, Flüssigkeit, Dampf) die gleiche Zusammensetzung annehmen, sondern daß in zwei *pt*-Punkten nur jedesmal zwei Phasen konzentrationsgleich werden, während die dritte anders zusammengesetzt ist. Dieser kompliziertere allgemeine Gleichgewichtsfall kann in den von mir beschriebenen (Abb. 150 der „Heterogenen Gleichgewichte", hier Fig. 1) dadurch übergehen, daß auf der 3-Phasenlinie *ACDEB* die Punkte *C*, *D* und *E* (Abb. 1 bei Jänecke, S. 414) in einen einzigen Punkt *M* (hier Fig. 1) zusammenfallen, was offenbar möglich ist. Ferner muß ein Maximumdruckpunkt (*M*) nicht auftreten, sondern kann auch fehlen, und erst recht gilt dies von dem Minimumtemperaturpunkt *C*, welchen E. Jänecke, um die Figur nicht noch komplizierter zu machen, mit dem Anfangspunkt der Minimumschmelzpunktskurve *Ch* zusammenfallend angenommen hat.

Ganz ähnlich unterscheiden sich die Gleichgewichtsbedingungen beim Auftreten einer Verbindung je nachdem, ob sie dissoziiert oder nicht dissoziiert ist. Im Falle der Dissoziation werden die Konzentrationen von Dampf, Flüssigkeit und Kristall wie in dem von Jänecke behandelten allgemeinen Fall in verschiedenen *pt*-Punkten, dem Minimumschmelzpunkt *F* und dem Maximumsublimationspunkt *G*, und nur immer paarweise konzentrationsgleich (vgl. Abb. 131 der „Heterogenen Gleichgewichte"). Dagegen fallen bei fehlender Dissoziation diese Punkte in einem einzigen zusammen. In ihm haben alle drei Phasen dieselbe Zusammensetzung (Abb. 129 der „Heterogenen Gleichgewichte") und das nur aus drei Phasen bestehende Gleichgewicht — kristallisierte + flüssige + dampfförmige Verbindung — wird nonvariant, analog dem von mir beschriebenen einfachen

Grenzfall der Mischkristallbildung mit maximalen Dampfdrucken, hier Fig. 1, der sich zwanglos aus dem komplizierteren allgemeinen Fall, den JÄNECKE behandelt, ergibt.

2. Bezüglich der *pt*-Linie maximaler Dampfdrucke der flüssigen Mischungen behandelt E. JÄNECKE an einem System mit einem eutektischen 4-Phasengleichgewicht den allgemeinen Fall, in welchem, wie aus Fig. 1 und 6, S. 179 und S. 184, ersichtlich, die genannte Linie iN' in Fig. 1 und 6 von einer der Dampfdruckkurven der gesättigten Lösungen ausgeht, z. B. von N'. In den „Heterogenen Gleichgewichten" S. 199 ist ein ähnlicher, jedoch spezieller Fall beschrieben, wo die fragliche *pt*-Kurve von dem eutektischen 4-Phasengleichgewicht MN in Abb. 156 ausgeht. Dazu bemerkt E. JÄNECKE, daß die Auffassung, daß sich dieses Gleichgewicht „erst im Eutektikum vollziehen müsse", nicht richtig sei.

Hier handelt es sich um ein Mißverständnis. Es ist nicht behauptet worden, daß die Maximumdrucklinie vom eutektischen Gleichgewicht ausgehen müsse, wohl aber ist das als Grenzfall möglich. Man erkennt dies ohne weiteres, wenn man sich in Fig. 6 bei JÄNECKE die Maximumdrucklinie iN' mit ihrem unteren Ende N' nach höheren A-Konzentrationen verschoben denkt. In dem Maße wie dies geschieht, wird sich der Endpunkt N' der Kurve, in welchem der Grenzfall eines 3-Phasengleichgewichtes (Dampf + Flüssigkeit + festes B) mit zwei Phasen gleicher Zusammensetzung, nämlich Dampf und Flüssigkeit $= N' = N''$ entsteht, mehr und mehr dem eutektischen 4-Phasengleichgewicht $C'C''C'''C''''$ nähern und es schließlich erreichen.

Dementsprechend verlängert sich der Flüssigkeits-Dampfstreifen $N'M''BM'N''$, während der untere Flüssigkeits-Dampfstreifen $N'C'C''N''$ zusammenschrumpft. Wenn endlich das obenerwähnte Grenz-3-Phasengleichgewicht $N'N''N'''$ zu einem Bestandteil des eutektischen 4-Phasengleichgewichtes wird, in dem es mit diesem zusammenfällt, so haben wir den in Abb. 156 der „Heterogenen Gleichgewichte" dargestellten Sonderfall: die *pt*-Linie maximaler Dampfdrucke der flüssigen Mischungen geht vom eutektischen Punkt aus und Dampf und Flüssigkeit haben in diesem 4-Phasengleichgewicht ausnahmsweise die gleiche Zusammensetzung. Auch dies steht mit dem Satz von GIBBS, nach welchem in Maximal- oder Minimalpunkten des Druckes und der Temperatur die Zusammensetzung zweier Phasen gleich werden muß, im Einklang.

Auch der in Abb. 156 der „Heterogenen Gleichgewichte“ dargestellte Fall ist also nichts anderes als eine spezielle mögliche Variante des von Jänecke behandelten allgemeinen und ist auch dort als besonderer Fall bezeichnet. Er zeigt unter anderem auch, daß die im eutektischen 4-Phasengleichgewicht im allgemeinen ungleiche Zusammensetzung der Dampf- und flüssigen Phase ausnahmsweise gleich werden kann.

Es handelt sich hier also um Grenzfälle, und auf solche beschränken sich auch die Ausnahmen von der Phasenregel, deren Wert und Ansehen dadurch nicht weiter geschmälert wird, denn die Ausnahmen verschwinden, sobald man von dem speziellen Grenzfall auf den allgemeinen Fall übergeht.

Die beiden oben behandelten Grenzfälle sind besonders einfach. Dadurch konnte sich eine Auseinandersetzung der komplizierteren Verhältnisse des allgemeinen Falles erübrigen, was im Rahmen des Handbuches im Hinblick auf ihre verhältnismäßig geringe praktische Bedeutung erwünscht schien. Die jetzt durch E. Jänecke erfolgte eingehendere Darstellung dieses Gegenstandes wird jedem, der sich dafür interessieren sollte, willkommen sein.

Göttingen, Metallographisches Laboratorium des Instituts für allgemeine Metallchemie.

Zur Hydrolysegeschwindigkeit der Salpetrigsäureester.

Von

A. Skrabal, A. Zahorka und K. Weimann[1]).

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz.)

(Eingegangen am 7. 12. 38.)

Es wurde die sehr rasche saure Hydrolyse der Salpetrigsäureester der einfachsten primären, sekundären und tertiären Alkohole kinetisch gemessen.

Von den Salpetrigsäureestern sagte vor 30 Jahren WALDEMAR M. FISCHER[2]): „Die Alkylnitrite unterscheiden sich bekanntlich von fast allen anderen Estern durch ihre außerordentlich große Bildungs- und Verseifungsgeschwindigkeit. Sie werden aus Säure und Alkohol fast momentan erzeugt und durch Säuren fast augenblicklich verseift, weshalb v. BAEYER und VILLIGER[3]) die Esterbildung der salpetrigen Säure mit einer momentan verlaufenden Salzbildung direkt verglichen haben."

Nach den Beobachtungen von W. M. FISCHER läuft die Hydrolyse der Alkylnitrite in starker Verdünnung praktisch vollständig ab, und was die Geschwindigkeit dieser Reaktion anlangt, wird gesagt: „Schon die Möglichkeit, wässerige Äthylnitritlösungen wie freie salpetrige Säure zu titrieren, zeigt die Unmöglichkeit an, die Verseifungsgeschwindigkeit in wässeriger Lösung zu verfolgen, besonders da einige Zeit vergeht, bis der Ester beim Schütteln mit Wasser völlig gelöst ist."

Dieser Mißerfolg brachte W. M. FISCHER[4]) offenbar auf den Gedanken, die rasche Bildung und Verseifung der Alkylnitrite im Verein mit ihrer Flüchtigkeit analytisch auszunutzen, und so entstand die überaus elegante Methode der Alkoholbestimmung nach W. M.

---

[1]) Die Anregung und Planung der Arbeit ging von A. SKRABAL aus, der experimentelle Teil wurde unter Leitung von A. ZAHORKA von K. WEIMANN im Jahre 1932 ausgeführt. Wegen des Übertrittes von A. ZAHORKA in die Industrie hat sich die Niederschrift der Arbeit verzögert. [2]) W. M. FISCHER, Z. physik. Chem. **65** (1908) 61. [3]) A. BAEYER und V. VILLIGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **34** (1901) 755. [4]) Über das Lebenswerk dieses ausgezeichneten Chemikers siehe den Nachruf auf W. M. FISCHER von E. EEGRIWE, Ber. dtsch. chem. Ges. (A) **67** (1934) 165.

Fischer und Arvid Schmidt[1]) und das Verfahren der Bestimmung der salpetrigen Säure[2]).

Wenn die Hydrolyse der Alkylnitrite wirklich eine saure Verseifung ist, so lag es nahe, diese rasche Reaktion nach dem an unserem Institute ausgebildeten Pufferverfahren[3]) derart zu bremsen, daß sie leicht meßbar wird.

Zur Orientierung angestellte Vorversuche ergaben ein $p_H = 6$ bis 7 als vorteilhafte Acidität. Sie entspricht einem Primär-Sekundärphosphatgemisch (Konstante $2 \cdot 10^{-7}$) und der Bruttoreaktion:

$$RONO + HPO_4^{2-} + H_2O \rightarrow ROH + NO_2^- + H_2PO_4^-.$$

Die Fehlerbreite bei der Phosphattitration in verdünnten Lösungen, die in Ansehung der geringen Löslichkeit der Ester notwendig waren, ist jedoch zu groß. Wir griffen daher zu einem Essigsäure-Acetatgemisch (Konstante $1{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$). Weil aber die Dissoziationskonstante der Essigsäure in der Nähe der der salpetrigen Säure[4]) ($5{\cdot}8 \cdot 10^{-4}$ für 25°) liegt, verläuft alsdann die Reaktion nach zwei Bruttogleichungen:

$$RONO + A^- + H_2O \rightarrow ROH + NO_2^- + HA \qquad (1)$$

$$RONO + H_2O \rightarrow ROH + HNO_2. \qquad (2)$$

Im Interesse der Meßgenauigkeit und der Vereinfachung der Rechnung ist es erstes Gebot, auf eine einzige Bruttoreaktion hinzuarbeiten[5]). Die Reaktion (2) wäre alleinige Bruttoreaktion, wenn die Hydrolyse in einer Lösung von $NaNO_2$ vorgenommen werden würde. In einer solchen verläuft aber die Hydrolyse nicht nur unerwünscht rasch, sondern sie wird überdies von der bekannten Zersetzung der salpetrigen Säure begleitet. Es war daher die Reaktion (1) als alleinige Bruttoreaktion zu realisieren, was erreicht werden kann, wenn man die Konzentrationen von Essigsäure und Ester gegenüber der des Acetats klein wählt, womit die salpetrige Säure überwiegend als Nitrition auftritt. Alsdann gilt für die Acidität die einfache Puffergleichung:

$$[H^+] = \varDelta \frac{[HA]}{[A^-]}, \qquad (3)$$

wo $\varDelta$ die Dissoziationskonstante der Essigsäure ist.

[1]) W. M. Fischer und A. Schmidt, Ber. dtsch. chem. Ges. **57** (1924) 693; **59** (1926) 679. [2]) W. M. Fischer und A. Schmidt, Z. anorg. allg. Chem. **170** (1929) 332. [3]) Vgl. u. a. A. Skrabal, Mh. Chem. **38** (1917) 29, 159; A. Skrabal und O. Ringer, Mh. Chem. **42** (1921) 9; A. Skrabal und F. Bilger, Z. physik. Chem. **130** (1927) 29. [4]) A. Klemenc und E. Hayek, Mh. Chem. **53/54** (1929) 407. [5]) A. Skrabal und A. M. Hugetz, Mh. Chem. **47** (1926) 17.

Um die Beziehung (3) zu prüfen, kann man für das Ende der Hydrolyse — wo das $[H^+]$ am größten und also die Bedingungen für den alleinigen Verlauf der Hydrolyse nach Gleichung (1) am ungünstigsten liegen — die Acidität einerseits nach (3), andererseits nach der Näherungsformel des „Zweisäurenproblems"[1]) berechnen und auf Übereinstimmung prüfen. Rascher und viel einfacher erfolgt aber die Überprüfung auf die Weise, daß man die nach (3) berechnete Acidität in die Dissoziationsgleichung der salpetrigen Säure einsetzt und zusieht, ob alsdann das Verhältnis $[HNO_2]:[NO_2^-]$ gegenüber Eins verschwindend klein ist. Je kleiner dieses Verhältnis gegenüber 1 ist, um so genauer ist die Beziehung (3) erfüllt und um so verschwindender ist der Umsatz nach Gleichung (2) gegenüber dem Umsatz nach Gleichung (1). Dieses Verhältnis ist ja das Maß für den Umsatz nach den beiden Bruttogleichungen. In unseren Zeitversuchen ist $[HNO_2]:[NO_2^-] \leqq 0{\cdot}01$ und daher mit hinreichender Genauigkeit (1) alleinige Bruttoreaktion.

Sind a, b, c die Anfangskonzentrationen von Ester, Essigsäure und Natriumacetat, k_s die Konstante der sauren Verseifung, so gilt:

$$\frac{dx}{dt} = k_s \Delta \frac{(a-x)(b+x)}{(c-x)} \tag{4}$$

oder integriert:

$$k_s \Delta (a+b) = \frac{1}{t_2 - t_1}\left[(c-a)\ln\frac{a-x_1}{a-x_2} + (b+c)\ln\frac{b+x_2}{b+x_1}\right]. \tag{5}$$

In den Meßtabellen ist ausgerechnet:

$$k = \frac{k_s \Delta (a+b)}{2{\cdot}303}. \tag{6}$$

Zur Untersuchung gelangten folgende Ester mit den beigefügten Siedepunkten:

CH_3ONO	$-12°$
CH_3CH_2ONO	$+17°$
$(CH_3)_2CHONO$	$+45°$
$(CH_3)_3CONO$	$+63°$

Die Bereitung der Ester erfolgte im wesentlichen nach der Methode von O. Wallach und A. Otto[2]) und den Angaben von L. Vanino[3]). Zur Bereitung der Reaktionsgemische wurden etwa 25%ige Lösungen der Ester in den betreffenden absolutierten Alkoholen verwendet. Um eine Verseifung der Ester während des Auf-

[1]) L. Michaelis, Die Wasserstoffionenkonzentration. 2. Aufl. Bd. I. Berlin 1922. S. 40. [2]) O. Wallach und A. Otto, Liebigs Ann. Chem. **253** (1889) 249. [3]) L. Vanino, Handb. d. präp. Chem. 2. Aufl. Bd. II. Stuttgart 1923. S. 302.

lösungsvorganges nach Tunlichkeit zu vermeiden, wurden die Ester-Alkohollösungen in **gekühlten** wässerigen Lösungen von Natriumacetat gelöst, dann rasch auf die **Meßtemperatur** von 15° gebracht und mit der auf 15° gehaltenen wässerigen Lösung von Essigsäure vermischt.

Um den aus der Evasion der Ester fließenden Fehler möglichst zu vermindern, wurde die Acidität so groß gewählt, daß möglichst **kurze Versuchszeiten** resultierten. Die Verseifung sollte viel rascher verlaufen als die Nachdiffusion der gelösten Ester zur verdampfenden Oberfläche. Als Reaktionsgefäß diente eine Art Spritzflasche mit weitem Einblas- und Ausflußrohr, durch welch letzteres die Reaktionslösung rasch in die Pipette eingeblasen wurde. Die Proben wurden mit 0·1 norm. *NaOH* aus einer rasch fließenden Quetschhahnbürette schnell neutralisiert und erst knapp vor dem Farbenumschlag vorsichtig austitriert.

Ein Wort ist noch über die Festlegung der Anfangskonzentration a des Esters zu sagen. Wegen der Flüchtigkeit des Esters ist die direkte Dosierung nicht gut durchführbar. Es wurde daher das a aus dem Salpetrigsäuregehalt nach vollständigem Reaktionsablauf bestimmt. Zu diesem Zwecke wurde ein Kolben mit gut schließendem Schliffstopfen mit dem Reaktionsgemisch bis knapp unter dem Stopfen gefüllt und am nächsten Tag in einer Probe der Säuregehalt ermittelt.

In Ansehung der leichten Flüchtigkeit der Ester sind wir gegen unsere Gewohnheit von der üblichen Reaktionstemperatur (25°) abgegangen und haben 15° gewählt. Nur das weniger flüchtige Nitrit des tertiären Butylalkohols haben wir auch bei 25° gemessen. Für diesen Ester wurde ein $Q_{10} = 2·20$ gefunden. Da die Geschwindigkeiten der vier Ester nicht sehr viel auseinanderliegen, ist es erlaubt, die Werte k_s aller übrigen Ester mit Hilfe desselben Q_{10} auf 25° zu extrapolieren ohne erhebliche Fehler gewärtigen zu müssen[1]).

Als Beleg geben wir **eine** Messung bei 15° am Methylnitrit in extenso wieder:

$$0·02690\ CH_3ONO + 0·008\ HA + 0·2\ NaA.$$

$t_2 - t_1$	V	x	$a - x$	$10^3 k$
—	10·50	0·00250	0·02440	—
4	12·32	0·00432	0·02258	5·07
4	14·49	0·00649	0·02041	5·57
4	16·73	0·00873	0·01817	5·43
4	19·02	0·01102	0·01588	5·42
4	21·25	0·01325	0·01365	5·35
4	23·38	0·01538	0·01152	5·35
4	25·39	0·01739	0·00951	5·46
4	27·09	0·01909	0·00781	5·16
8	29·88	0·02188	0·00502	5·26
∞	34·90	0·02690	0	—

[1]) Vgl. A. Skrabal, Mh. Chem. **37** (1916) 495.

Unter V steht der Verbrauch an 0·1 norm. $NaOH$ je 100 cm³ Probe. Die Zeit ist in Minuten angegeben.

Aus dem Mittelwert von k und $a+b=0·0349$ berechnet sich für die Konstante der sauren Verseifung nach (6) $k_s=1·90 \cdot 10^4$ unter Benutzung von $\Delta=1·85 \cdot 10^{-5}$, welche Konstante sich mit der Temperatur bekanntlich nur wenig verändert.

Von allen weiteren Messungen führen wir nur die Ergebnisse an:

Ester	n	100 a	100 b	$10^{-4} k_s$ (15°)	$10^{-4} k_s$ (25°)
CH_3ONO	5	2·5	0·4 und 0·8	1·86 ± 0·10	(4·09)
CH_3CH_2ONO	7	3·0	0·5 und 1·0	3·03 ± 0·11	(6·67)
$(CH_3)_2CHONO$	8	1·0	0·5 und 1·0	3·72 ± 0·24	(8·18)
$(CH_3)_3CONO$	6	0·45	0·2 und 0·4	6·35 ± 0·42	14·0 ± 0·2

Hier bedeutet n die Zahl der angestellten Messungen, a den abgerundeten Wert der Esterkonzentration, b die Konzentration der Essigsäure, während die des Acetats in allen Versuchen $c=0·2$ war. Die Konstanten der sauren Verseifung sind also von der Größenordnung 10^4 bis 10^5. Die Alkylnitrite werden durch Säuren ebenso rasch hydrolysiert wie die reaktionsfähigen Äther, die Ketale und Orthocarbonsäureäther[1]). Gleich den Äthern, nimmt auch bei den Alkylnitriten die Hydrolysegeschwindigkeit mit der Carbierung des α-Kohlenstoffes stetig zu[2]).

Wie schon W. M. Fischer gezeigt hat, sind die Alkylnitrite in alkalischer Lösung relativ stabil. Wir haben auch diese Reaktion untersucht und geben eine Messung am Äthylnitrit bei 15° in extenso wieder:

$$0·025\ C_2H_5ONO + 0·05\ NaOH.$$

t_2-t_1	$a-x$	$10^6 k_s w$	$10^5 k_w$	$10^3 k_a$
—	0·0238	—	—	—
1185	0·0214	4·27	8·97	1·89
1384	0·0184	4·90	10·91	2·44
1462	0·0163	3·51	8·28	1·96
2865	0·0134	2·72	6·84	1·71
1388	0·0120	3·00	7·95	2·11
1452	0·0106	3·10	8·54	2·35

Zur Vermeidung von Verlusten durch Esterverflüchtigung während der etwa 1 Woche dauernder Meßzeit wurde das Reaktions-

[1]) Vgl. die Zusammenstellung bei A. Skrabal und R. Skrabal, Z. physik. Chem. (A) 181 (1938) 449. [2]) A. Skrabal und K. H. Mirtl, Z. physik. Chem. 111 (1924) 104.

gemisch in kleine Griffstöpselflaschen abgehebert. Die Fläschchen wurden unter Ausschluß von CO_2 bis zum Schliffhals gefüllt und nach Aufsetzen und Festdrehen der Glasstöpsel sorgfältig verparaffiniert. Der Reaktionsfortschritt wurde aus der Abnahme des Laugentiters bestimmt. Da gegen die saure Seite, also gegen die Seite größerer Reaktionsgeschwindigkeit hin titiert wurde, durfte als Maßflüssigkeit keine starke Säure Verwendung finden. Namentlich an der Einflußstelle der letzteren muß eine rasche saure Hydrolyse des Esters statthaben, die eine zu große alkalische Verseifungsgeschwindigkeit vortäuschen würde. Wir haben daher eine 0·1 norm. Essigsäure verwendet, die überdies 1 Mol Natriumacetat je Liter enthielt.

Liegt in der alkalischen Lösung saure Verseifung vor, so müßte gelten:

$$\frac{dx}{dt} = k_s w \frac{a-x}{b-x} \tag{7}$$

oder integriert:

$$k_s w (t_2 - t_1) = (x_2 - x_1) + (b - a) \ln \frac{a - x_1}{a - x_2}, \tag{8}$$

wo w das Ionenprodukt des Wassers und a und b die Anfangskonzentrationen von Ester und Natron sind.

Verläuft die Reaktion im alkalischen Medium als Wasserverseifung, so müßte:

$$k_w = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{a - x_1}{a - x_2}, \tag{9}$$

und verläuft sie als alkalische Verseifung, so müßte

$$k_a = \frac{1}{(b-a)(t_2 - t_1)} \left[\ln \frac{a - x_1}{a - x_2} - \ln \frac{b - x_1}{b - x_2} \right] \tag{10}$$

konstant sein.

Nach keiner der drei Gleichungen berechnet sich ein konstanter Koeffizient. Alle drei Koeffizienten weisen einen ähnlichen Gang auf und sprechen überdies für das Vorliegen von Fehlern. Es erübrigt sich daher auch die Berechnung des Vorganges als Drei- oder Zweiwegreaktion. Die Wiederholung der Messung unter denselben oder ähnlichen Bedingungen ergab ähnlich schwankende Werte der Koeffizienten und schlechte Reproduzierbarkeit. Es muß selbst dahingestellt bleiben, ob

$$C_2H_5ONO + OH^- \rightarrow C_2H_5OH + NO_2^- \tag{11}$$

alleinige Bruttoreaktion ist, oder ob nicht auch andere Reaktionen statthaben. Die Untersuchung dieser Frage hätte uns zu weit geführt, und wir haben sie daher vertagt.

Nehmen wir aber probeweise an, daß die Reaktion mit Lauge tatsächlich nach obiger Gleichung allein verlaufen würde und daß die Unregelmäßigkeiten nur auf irgendwelche noch unbekannte Versuchsfehler zurückzuführen seien, so wäre über das Ergebnis des Messungen folgendes zu sagen.

Von allen drei Koeffizienten zeigt das k_s den größten Gang. Unter Benutzung von $w = 0{\cdot}6 \cdot 10^{-14}$ berechnet sich aus dem Mittel von $k_s w$ ein $k_s = 6 \cdot 10^8$, während die Messungen in Essigsäure-Acetat den viel kleineren Wert $k_s = 3 \cdot 10^4$ ergeben haben. Die Hydrolyse des Esters in Lauge kann somit keine saure Verseifung sein. Für die beiden anderen Arten der Verseifung würden sich dann aus den Mittelwerten folgende Beträge:

$$\left.\begin{array}{l} k_w \leqq 8{\cdot}6 \cdot 10^{-5} \\ k_a \leqq 0{\cdot}002 \end{array}\right\} \qquad (12)$$

als obere Grenzen ergeben.

Es ist interessant, unser Ergebnis einer Messung von W. M. Fischer bei 0° gegenüberzustellen. Letzterer Forscher hat mit der von Anfang an integrierten Formel gerechnet. Rechnen wir, wie oben, intervallweise, so ergibt der Versuch von W. M. Fischer:

$$0{\cdot}01088\ C_2H_5ONO + 0{\cdot}01088\ NaOH.$$

$t_2 - t_1$	$a - x$	$10^4 k_w$	$10^2 k_a$
—	0·01088	—	—
210	0·00917	8·15	8·14
180	0·00873	2·74	3·11
930	0·00485	6·32	9·85
720	0·00392	2·95	6·79
740	0·00342	1·85	5·04

Die Koeffizienten zeigen eine ähnliche Unregelmäßigkeit wie die unseren. Aus ihren Mittelwerten folgen:

$$\left.\begin{array}{l} k_w \leqq 4{\cdot}6 \cdot 10^{-4} \\ k_a \leqq 0{\cdot}068 \end{array}\right\} \qquad (13)$$

als obere Grenzen.

Diese für 0° geltenden Werte sind 30 bis 50mal größer als die von uns bei 15° gefundenen. Da nicht anzunehmen ist, daß die Reaktion einen negativen Temperaturkoeffizienten hat, muß nach der Ursache der Unstimmigkeit der beiden Befunde gefragt werden. Die erwähnten Unregelmäßigkeiten allein können die Unstimmigkeit kaum erklären. W. M. Fischer gibt nicht an, wie er das freie Natron

titriert hat, woraus geschlossen werden darf, daß er wie üblich die Titration mit einer starken Säure vorgenommen hat. Letzteres kann aber, wie oben dargetan, eine rasche alkalische Verseifung vortäuschen.

Ferner bemerkt W. M. Fischer, daß das Äthylnitrit mit Alkali etwa dreimal so schnell verseift als das Äthylacetat. Das ist ein Irrtum, denn die Konstante des letzteren für 0° ist $k_a = 1{\cdot}2$ und also wesentlich größer als das k_a in (13).

Vergleicht man die Alkylnitrite hinsichtlich des Verhaltens bei der Verseifung mit den Organooxyden, so ist zusammenfassend festzustellen, daß aus der Beständigkeit der Alkylnitrite in Laugen, ihrer raschen Hydrolyse durch Säuren und aus dem Einfluß der α-Carbierung hervorgeht, daß die Salpetrigsäureester im wesentlichen „Äthercharakter“ besitzen.

Über den Wasserstoffaustausch in wässerigen Lösungen von Essigsäure und Acetat.

Von

L. D. C. Bok und K. H. Geib.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 12. 38.)

Es wurde im Temperaturbereich von 100° bis 200° C der Austausch von Wasserstoffatomen aus der Methylgruppe von gewöhnlichem (bzw. deuteriertem) Acetat oder Essigsäure einerseits und D_2O bzw. H_2O andererseits untersucht. Allem Anschein nach liegt bei diesem Austausch — ähnlich den Verhältnissen beim Austausch des Acetons — allgemeine Säuren- und Basenkatalyse vor. Die Untersuchungen beschränkten sich im wesentlichen auf drei verschiedene p_H-Bereiche: Im stark alkalischen Gebiet ist die Austauschgeschwindigkeit proportional der OH^--Ionenkonzentration:

$$\log_{10} k_{CH_3COO^-, OD^-} = 7{\cdot}9 - 22000(\pm 2000)/4{\cdot}57\,T \quad \sec^{-1}(\mathrm{mol/l})^{-1}.$$

In Lösungen von Acetat in Wasser ist die Austauschgeschwindigkeit von der Acetatkonzentration unabhängig:

$$\log_{10} k_{CH_3COO^-, D_2O} = 10{\cdot}8 - 32000(\pm 1000)/4{\cdot}57\,T \quad \sec^{-1}.$$

In stark sauren Lösungen ist der Austausch der Wasserstoffionenkonzentration proportional:

$$\log_{10} k_{CH_3COOD, D^+} = 9{\cdot}1 - 26000(\pm 1000)/4{\cdot}57\,T \quad \sec^{-1}(\mathrm{mol/l})^{-1}.$$

Es kann errechnet werden, daß bei Zimmertemperatur der Austausch auch in alkalischen Lösungen Beobachtungszeiten von Jahren erfordert.

Bei allen untersuchten Temperaturen hatte der Austausch der gewöhnlichen Verbindungen mit D_2O innerhalb der Versuchsfehler die doppelte Geschwindigkeit wie der Rückaustausch der deuterierten Verbindung des gewöhnlichen Wassers.

Einige orientierende Versuche zeigten, daß der Austausch in reinen Essigsäurelösungen von der Konzentration der Essigsäure abhängt und (etwa zehnmal) langsamer ist als der in reinen Acetatlösungen. In Pufferlösungen Acetat—Essigsäure ist der Austausch kaum langsamer als in reinen Acetatlösungen.

Einleitung.

An Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome werden im allgemeinen nur sehr schwer ausgetauscht gegen solche aus einem wässerigen Lösungsmittel[1]). In Ketonen findet ein derartiger Austausch noch verhältnismäßig leicht statt. Allem Anschein nach bewirkt hier die $-C=O$-Gruppe eine Abspaltbarkeit des in einer

[1]) K. F. Bonhoeffer und G. W. Brown, Z. physik. Chem. (B) **23** (1933) 171. C. K. Ingold, C. G. Raisin und C. L. Wilson, J. chem. Soc. London **1936**, 1643.

benachbarten Methylgruppe vorhandenen Wasserstoffes in Form von Wasserstoffionen[1]). Entsprechende Verhältnisse wurden schon bald auch bei den Säuren vermutet, doch zeigten die ersten Versuche[2])[3]) darüber, daß ein Austausch der Methylwasserstoffatome in Essigsäure, wenn überhaupt, dann nur größenordnungsmäßig langsamer vor sich geht als bei den Ketonen. So war von O. REITZ[3]) festgestellt worden, daß bei 230° C in einigen Stunden bei Lösungen von Natriumacetat in D_2O ein vollständiger Austausch des Wasserstoffes eingetreten war. Nach anderen Untersuchungen sollte ein solcher Austausch bei 80° C bereits nach 3 Tagen eintreten[2]). Von MÜNZBERG andererseits konnte nach 1 Monat bei 50° C weder bei Essigsäure noch bei Acetat ein Austausch festgestellt werden[3]).

Das Ziel der vorliegenden Untersuchungen war, die Geschwindigkeit des Austausches unter verschiedenen Bedingungen zu ermitteln und dadurch Aufschlüsse über den Mechanismus der Reaktion zu erhalten.

Es wurden dabei die Austauschversuche in beiden Richtungen durchgeführt, d. h. es wurde sowohl das „Schwererwerden" des Methylwasserstoffes bei Lösungen in D_2O (Hin-Austausch) wie umgekehrt das „Leichterwerden" der vorher deuterierten Substanz in Lösungen mit gewöhnlichem Wasser (Rück-Austausch) verfolgt. Diese Versuche wurden bei verschiedenen Temperaturen und in verschiedenen p_H-Bereichen durchgeführt. Der Fortgang der Reaktion wurde durch Messung des jeweils vorhandenen D-Gehaltes der Substanz festgelegt.

Arbeitsweise.

1. Hin-Austausch.

In ein starkwandiges Röhrchen aus Jenaer Geräteglas wurden etwa 20 mg Kaliumacetat oder Essigsäure und zwischen 0·1 und 1 cm³ D_2O bzw. schwere Kalilauge oder Salzsäure eingewogen. Das zugeschmolzene Röhrchen wurde dann eine bestimmte Zeit lang in einem Thermostaten der in Fig. 1 gezeigten Art erhitzt. Der Thermostat bestand aus einem Glycerinbad, das mit dem Dampf von siedendem Alkohol, Wasser, Xylol, Pentachloräthan, Anilin oder Tetralin geheizt wurde.

---

1) K. F. BONHOEFFER und R. KLAR, Naturwiss. **22** (1934) 45. R. KLAR, Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 335. O. REITZ, Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 119.
2) WYNNE-JONES, Chem. Rev. **17** (1935) 115. 3) LEWIS und SCHUTZ, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 493. HALL, BOWDEN und JONES, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 750. MÜNZBERG, Z. physik. Chem. (B) **13** (1935) 21. GOLDFINGER und LASAREFF, C. R. Acad. Sci. Paris **200** (1935) 1671. S. LIOTTA und V. K. LA MER, J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 946. O. REITZ, vgl. bei K. F. BONHOEFFER, Trans. Faraday Soc. **34** (1938) 252. D. J. C. IVES, J. chem. Soc. London **1938**, 81.

Nach der Reaktion wurde das Röhrchen geöffnet, nötigenfalls der Inhalt neutralisiert und an einen Normalschliff angeschmolzen[1]). Im Vakuum wurde das Wasser bei Zimmertemperatur abdestilliert und schließlich wurde bei weniger als 10^{-3} mm *Hg* Druck einige Stunden bei 100° C getrocknet.

Die getrocknete Substanz (in allen Fällen war dies Kaliumacetat eventuell gemischt mit Kaliumchlorid) wurde dann mit Sauerstoff verbrannt[1]) und das bei −80° C ausgefrorene Verbrennungswasser nach der Wärmeleitfähigkeitsmethode von HARTECK[2]) auf seinen Deuteriumgehalt geprüft.



Fig. 1. Thermostat.

Schwere Säure und Lauge. Schwere Säure wurde in den meisten Fällen so hergestellt, daß eine abgewogene Menge einer 10 norm. Salzsäure in H_2O mit einer abgewogenen Menge D_2O bis auf weniger als 1 norm. verdünnt wurde. Eine solche Lösung hat dann einen *D*-Gehalt von über 90%. Für Lösungen mit 98% *D* wurde eine etwa 5 norm. Lösung von *HCl*-Gas in D_2O mit D_2O bis auf 1 norm. verdünnt. Für die Lauge wurden 0·1 g festes *KOH* in etwa 1 g D_2O gelöst. Das ergibt eine etwa 1·5 norm. Lösung mit 96% *D*. Wenn verdünntere Lösungen erforderlich waren, wurde diese 1·5 norm. Lösung noch mit D_2O verdünnt. Zur genauen Bestimmung der Alkalikonzentration wurde noch eine Mikrotitration durchgeführt.

2. Rück-Austausch.

Für diese Versuche wurde zunächst ein Acetat hergestellt, das in der Methylgruppe Deuterium enthielt. Dazu wurden etwa 1 g gewöhnliches Kaliumacetat mit etwa 1 cm³ D_2O 1 Tag lang auf 200° bis 220° C erhitzt. Der *D*-Gehalt dieses Präparates wurde vor den Versuchen wie oben angegeben ermittelt.

Die Versuche mit Laugezusatz wurden am Anfang auch in Röhrchen aus Jenaer Geräteglas ausgeführt. Die Ergebnisse waren aber nicht genügend reproduzierbar; aus diesem Grunde wurden dann Kupfergefäße mit Schraubverschluß (Fig. 2) verwendet.

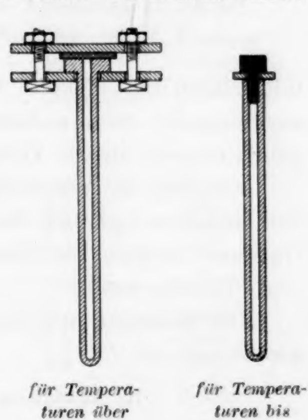


Fig. 2. Reaktionsgefäße aus Kupfer.

Versuchsergebnisse.

In den Tabellen 1 bis 6 sind die Versuchsergebnisse zusammengestellt. Die aus den experimentellen Ergebnissen berechneten Geschwindigkeitskonstanten sind in den letzten Spalten angegeben. Eine Übersicht darüber gibt die Tabelle 7.

---

[1]) Vgl. K. H. GEIB, Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) 211. [2]) P. HARTECK, Z. Elektrochem. **44** (1938) 3.

Die Versuche über die Temperaturabhängigkeit der hauptsächlich untersuchten Reaktionen werden in der Fig. 6 wiedergegeben. Aus ihnen sind die in der Tabelle 11 angegebenen Aktivierungswärmen errechnet worden.

I. Austausch in Lösungen von Acetat ohne jeden Zusatz.

Die ersten Versuche wurden mit Calciumacetat bei 190° C ausgeführt (Tabelle 1), jedoch waren diese Versuche wenig reproduzierbar, da allem Anschein nach das Calciumacetat bei den angewandten hohen Konzentrationen nicht mehr vollständig in Lösung geblieben war. Es wurde darum für alle späteren Versuche Kaliumacetat benutzt.

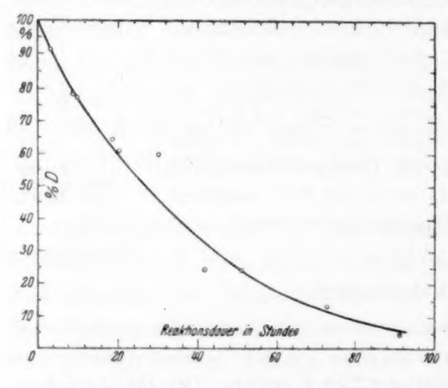


Fig. 3. Rückaustausch bei 173° C. *K*-Acetat ohne Zusatz.

Wie aus der Tabelle 1 und der Fig. 3 hervorgeht, wird durch das Auswechseln eines *H*-Atoms durch ein *D*-Atom oder umgekehrt, die Geschwindigkeit für den Austausch der anderen am gleichen *C*-Atom gebundenen Wasserstoffatome höchstens unbeträchtlich (jedenfalls weniger als im Verhältnis 1:2) verändert. Anderenfalls hätten die Versuche, bei denen im Mittel nur ein Wasserstoffatom ausgetauscht war, andere Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ergeben müssen als die Versuche mit nahezu vollständigem Austausch.

Ein über die Versuchsgenauigkeit hinausgehender Unterschied in den Geschwindigkeiten bei beträchtlich verschiedenen Acetatkonzentrationen konnte bei keiner Versuchstemperatur festgestellt werden (vgl. Tabelle 6a).

Die Versuche mit Calciumacetat reihen sich in die mit Kaliumacetat gut ein.

II. Austausch in alkalischen Acetatlösungen.

Bei Zusatz von Kalilauge geht der Austausch in Lösungen von Kaliumacetat wesentlich schneller vor sich, und zwar ist die Austauschgeschwindigkeit proportional mit der Konzentration der OH^--Ionen (Tabellen 3a und b, vgl. auch Tabelle 6b). Unter Berücksichtigung der Proportionalität mit der OH^--Ionenkonzentration erhält

Tabelle 1. Kaliumacetat, ohne jeden Zusatz.

Temp. °C	Konzentration[1]) Mol/l	%D im Ausgangsstoff	%D gefunden	Reaktionsdauer Stunden	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k (Stunden^{-1})
			Hin-Austausch		
206	0·48	—	51	1·0	0·71
	1·20	—	53	1·0	0·75
				Mittelwert:	0·73
183	0·55	—	42	3·90	0·140
	1·06	—	80	14·1	0·114
				Mittelwert:	0·127
173	2·80	—	24	7·9	0·039
	0·79	—	47	19·0	0·033
	0·41	—	80	39·2	0·041
	1·72	—	80	39·2	0·041
				Mittelwert:	0·039
156	0·57	—	23	18·5	0·014
	1·22	—	55	50·3	0·016
	0·50	—	63	71·8	0·014
				Mittelwert:	0·014
139	2·18	—	81·4	669	0·0025
	0·37	—	82·1	669	0·0026
				Mittelwert:	0·00255
100	0·53	—	11	3970	0·000029
	0·62	—	4	3930	0·000010
190	Calciumacetat			Mittelwert:	0·2
			Rück-Austausch		
206	0·52	71	37	1·80	0·36
	0·33	71	45	1·4	0·32
	0·32	71	53	1·0	0·29
	2·29	71	50·7	1·0	0·34
				Mittelwert:	0·33
183	0·39	71	23	16·3	0·069
	1·00	71	36	11·5	0·059
	0·21	71	46	6·9	0·063
				Mittelwert:	0·064
139	0·35	71	30·7	689	0·0012
	2·32	71	28·2	689	0·0013
100	0·38	71	64	3520	0·000030
	0·37	71	60	3523	0·000048

[1]) Bei 20° C.

Tabelle 2a. Hin-Austausch, Kaliumacetat mit *KOH*-Zusatz. Versuche in Kupfergefäßen ausgeführt.

Temp. °C	Konzentr. Mol/l $[Ac^-]$	$[OD^-]$	% *D* gefunden	% *D* in der Lösung	*D*-Gehalt für 100% *D*	Reaktionsdauer Std.	k	$k - k_{D_2O}$	k (Std.$^{-1}$) für 1 norm. OD^-
206	0·52	0·0276	55·5	97	57	0·6	1·40	0·66	23·9
183	0·67	0·091	62·6	91·5	68·4	1·0	1·15	1·02	11·2
100	0·99	3·1	51·0	95	53·6	3·0	0·256	—	0·083
77	0·40	0·593	73·3	98·5	74·5	425	0·00327	—	0·0054

Tabelle 2b. Rück-Austausch, Kaliumacetat mit *KOH*-Zusatz. Versuche in Kupfergefäßen ausgeführt.

Temp. °C	Konzentrationen Mol/l $[Ac^-]$	$[OH^-]$	% *D* im Ausgangsstoff	% *D* gefunden	Reaktionsdauer Std.	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k (Stunden^{-1})	$k - k_{H_2O}$	k (Std.$^{-1}$) für 1 norm. $[OH^-]$
206	0·67	0·041	71	41·3	0·7	0·77	0·45	10·9
	0·54	1/20	74	19·8	1·0	1·31	0·99	19·7
	0·54	1/20	74	24·0	0·9	1·25	0·92	18·4
	0·62	1/20	74	12·3	1·0	1·77	1·44	28·8
							Mittelwert:	19·5
184	0.74	1/10	71	37	1·0	0·652	0·588	5·88
	0·55	1/20	71	43	2·0	0·252	0·188	3·76
	0·60	1/10	71	37·4	1·0	0·642	0·578	5·78
							Mittelwert:	5·1
158	0·61	1/2	71	37	1·0	0·652	0·639	1·28
	0·68	1/10	71	38	6·5	0·109	0·096	0·96
							Mittelwert:	1·14
139	0·60	1/10	74	62·5	4·3	0·039	0·038	0·38
100	0·44	1	71	12·8	50·4	0·034	—	0·034
	0·36	1	74	18·0	22·7	0·039	—	0·039
	0·40	1/2	74	45·7	21·8	0·022	—	0·044
							Mittelwert:	0·039
77	0·52	1/2	74	47·9	425	0·0013	—	0·0026

Tabelle 3a. Hin-Austausch, Essigsäure mit Säurezusatz.

Temp. °C	Konzentrationen Mol/l $[D^+]$	Konzentrationen Mol/l $[HAc]$	% D gefunden	D-Gehalt der Lösung	Reaktionsdauer Std.	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k (Stunden^{-1})	k Std.$^{-1}$ für 1 norm. $[D^+]$
206	0·289	0·66	63	96	0·58	1·84	6·36
	0·289	0·48	76	96	0·83	1·89	6·55
183	0·686	0·64	40·0	90	0·50	1·17	1·71
	0·686	0·95	39·5	90	0·50	1·15	1·68
						Mittelwert:	1·70
154	0·289	0·48	52	96	13·0	0·060	0·21
	0·289	1·80	47	96	13·0	0·052	0·18
						Mittelwert:	0·20
138	0·686	1·36	33·4	91	10·35	0·044	0·065
	0·686	1·05	35·4	91	10·35	0·048	0·069
						Mittelwert:	0·067
100	2·02	1·39	51	80·5	167	0·0060	0·0030

Tabelle 3b. Rück-Austausch, Kaliumacetat mit Säureüberschuß.

Temp. °C	Konzentrationen Mol/l $[H^+]$	Konzentrationen Mol/l $[HAc]$	% D gefunden	% D im Ausgangsstoff	Reaktionsdauer Std.	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k (Stunden^{-1})	k Std.$^{-1}$ für 1 norm. $[H^+]$
206	0·245	0·354	25·4	71	1·0	1·05	4·28
	0·520	0·480	28·5	71	0·5	1·83	3·52
	0·616	0·384	23·6	71	0·5	2·20	3·58
						Mittelwert:	3·8
184	0·63	0·37	39·0	72	1·14	0·55	0·87
	0·154	0·44	57·0	72	2·0	0·118	0·77
	0·43	0·57	41·0	72	1·5	0·375	0·88
						Mittelwert:	0·84
100	0·232	0·769	45·3	71	530	0·00086	0·0011
	0·748	0·252	39·8	71	596	0·00097	0·0013
						Mittelwert:	0·0012

Tabelle 4. Hin-Austausch, Essigsäure ohne jeden Zusatz.

Probe-Nr.	Konzentration	% D gefunden	Reaktionsdauer Stunden	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k (Stunden^{-1})
	206° C			
190	0·50 Mol/l	5·9	1	0·062
191	2·09 „	10·1	1	0·106
197	0·59 „	20·6	6·3	0·037
198	2·29 „	40·3	6·3	0·082
	139° C			
192	2·23 „	47·2	446·3	0·00143
193	0·35 „	13·6	446·3	0·00033

Tabelle 5. Rück-Austausch, Kaliumacetat + Säure, nicht in Überschuß.

Probe-Nr.	Konzentrationen Mol/l		% D im Ausgangsstoff	% D gefunden	Reaktionsdauer Stunden	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k (Stunden^{-1})
	$[HAc]$	$[Ac^-]$				
		173° C				
40	0·10	0·28	62	41	15·3	0·0272
		158° C				
69	0·50	0·03	76	70	18·5	0·0045
70	0·25	0·22	76	67	18·5	0·0079

Tabelle 6a. Unabhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit von der Acetatkonzentration bei Versuchen mit Kaliumacetat ohne Zusatz.

$CH_3COO^- + D_2O$				
	206° C	1 Std.	0·48 mol.	0 → 51 % D
			1·20 mol.	0 → 52 % D
	139° C	669 Std.	2·18 mol.	0 → 81·4% D
			0·37 mol.	0 → 81·1% D
$CD_3COO^- + H_2O$				
	206° C	1 Std.	0·32 mol.	71 → 53% D
			2·29 mol.	71 → 51% D
	139° C	690 Std.	0·35 mol.	71 → 30% D
			2·32 mol.	71 → 28% D

Tabelle 6b. Abhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit von der H^+- bzw. OH^--Ionenkonzentration.

$CD_3COOH + H$				
	158° C	7·6 Std.	0·67 norm. H^+	72 → 22% D
		15·8 Std.	0·32 norm. H^+	72 → 23% D
$CD_3COO^- + OH^-$				
	158° C	1 Std.	0·5 norm. OH^-	71 → 37% D
		6·5 Std.	0·1 norm. OH^-	71 → 38% D

man die in der letzten Spalte angegebenen Werte der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für 1 norm. Kalilauge.

Bei den Versuchen bei 184° C und 206° C mußte wegen der sonst zu groß werdenden Geschwindigkeit mit $^1/_{10}$ norm. bis $^1/_{20}$ norm. Kalilauge gearbeitet werden. Unter diesen Bedingungen war dann die Reaktion, die bereits ohne Zusatz von Lauge mit dem Wasser stattfindet, nicht mehr zu vernachlässigen. Ihr wurde dadurch Rechnung getragen, daß von den zunächst unter Annahme einer Reaktion erster Ordnung errechneten Geschwindigkeitskonstanten die Konstanten für die Austauschgeschwindigkeit in wässeriger Lösung abgezogen wurden. Die in den letzten Spalten angegebenen Werte der Geschwindigkeitskonstanten für 1 norm. OH^- gelten also für die Austauschreaktion mit OH^--Ionen allein. Bei den tieferen Temperaturen war der Einfluß der Reaktion mit Wasser viel geringer, da stärker alkalische Lösungen angewandt werden konnten und da das Verhältnis der Austauschgeschwindigkeit von Acetat in Kalilauge und in Wasser mit sinkender Temperatur größer wird (vgl. Fig. 5, S. 369).

III. Durch H^+-Ionen katalysierter Austausch von Essigsäure.

Ebenso wie der Austausch von Acetat proportional mit der OH^--Ionenkonzentration schneller wird, nimmt die Geschwindigkeit in stark saurer Lösung proportional mit der Konzentration überschüssiger HCl zu (vgl. Tabellen 3a und b, vgl. auch Tabelle 6b).

Es wurde bei der Errechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten nicht dafür korrigiert, daß auch ohne Zusatz von Salzsäure bei Lösungen von Essigsäure in D_2O ein sehr langsamer Austausch eintritt. Es kann aber nicht genau angegeben werden, auf Grund welcher Reaktion oder welcher Reaktionen dieser vor sich geht. Jedenfalls würde eine eventuelle Korrektur dafür die Geschwindigkeitskonstanten für den durch Wasserstoffionen katalysierten Austausch nur unwesentlich (höchstens um etwa 10%) erniedrigen können.

IV. Austausch von Essigsäure ohne Zusatz (Tabelle 4).

Es zeigt sich einmal, daß die Reaktion beträchtlich langsamer vor sich geht als der Austausch in reinen Acetatlösungen. Außerdem ist bemerkenswert die starke Abhängigkeit von der Konzentration: die unter Annahme einer Reaktion erster Ordnung errechneten Geschwindigkeitskonstanten nehmen bei 206° C etwa mit der Wurzel der Essigsäurekonzentrationen zu; aus den beiden Versuchen bei 139° C ergibt sich eine noch etwas stärkere Konzentrationsabhängigkeit.

V. Austausch in Gemischen von Essigsäure und Acetat.

Die Versuche (Tabelle 5) zeigen, daß der Austausch bei gleichzeitiger Gegenwart von Essigsäure und Acetat kaum langsamer als in Lösungen von Acetat ohne Zusatz vor sich geht.

Tabelle 7 (Übersichtstabelle).
Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (in **Stunden**$^{-1}$).

Hin-Austausch.

Temp. °C	$CH_3COOD + D^+$ 1 norm.	$CH_3COO^- + D_2O$	$CH_3COO^- + OD^-$ 1 norm.
206	6·4	0·73	23·9
183	1·70	0·127	11·2
173		0·039	
158	0·22	0·014	
139	0·067	0·00255	
100	0·0030	(0·00002)	0·083
77			0·0054
unters. Konzentrationsbereich (Mol/l)	0·5—1·8; 0·3—2·0	0·5—2·8	0·4—1; 0·03—3·1

Rück-Austausch.

Temp. °C	$CD_3COOH + H^+$ 1 norm.	$CD_3COO^- + H_2O$	$CD_3COO^- + OH^-$ 1 norm.
206	3·8	0·33	19·5
183	0·84	0·064	5·1
173		0·026	
158	0·19	0·013	1·14
139	0·038	0·0012	0·38
100	0·0012	(0·00004)	0·039
77			0·0026
unters. Konzentrationsbereich (Mol/l)	0·22—0·77; 0·15—0·8	0·14—2·5	0·3—2·0; 0·04—1

Diskussion.

1. Die Primärreaktionen.

Im stark sauren wie im stark alkalischen Gebiet besteht kaum ein Zweifel über die beim Austausch miteinander reagierenden Stoffe; wie sich aus der Konzentrationsabhängigkeit ergibt, reagieren irgendwie Wasserstoffionen und undissoziierte Essigsäure bzw. Hydroxylionen und Acetationen miteinander. Im sauren Gebiet kann eine Reaktion zwischen Wasserstoffionen und Acetationen, die an sich sehr wohl denkbar ist, nur eine untergeordnete Rolle spielen, da dann der Austausch mit zunehmender Wasserstoffionenkonzentration wegen der nach dem Massenwirkungsgesetz abnehmenden Acetationenkonzentration konstant bleiben müßte.

Nicht ganz so eindeutig liegen die Verhältnisse bei dem Austausch in Acetatlösungen ohne jeden Zusatz. Zunächst kann man sicher ausschließen, daß die wesentliche Reaktion zwischen Acetationen und durch Hydrolyse entstandenen Hydroxylionen vor sich geht, da die OH^--Konzentration proportional der Wurzel aus der Acetatkonzentration ist:

$$[OH^-] = ([Ac^-] \cdot K_{Wasser}/K_{Säure})^{1/2}.$$

Da die Dissoziationskonstanten von Wasser und Essigsäure bei höheren Temperaturen gemessen worden sind[1]), läßt sich auch die absolute Größe der OH^--Ionenkonzentration bei unseren Versuchen errechnen. In der folgenden Tabelle sind eingetragen die Dissoziationskonstanten des Wassers und der Essigsäure sowie die daraus errechneten OH^--Ionenkonzentrationen in 0·1 und 1·0 mol. Lösungen von Acetat.

Tabelle 8.

Temp. °C	K_{Wasser}	K_{HAc}	$[OH^-]$ $[Ac^-] = 1$ mol.	$[OH^-]$ $[Ac^-] = 0·1$ mol.
100	$48 \cdot 10^{-14}$	$11·1 \cdot 10^{-6}$	$2·1 \cdot 10^{-4}$	$6·5 \cdot 10^{-5}$
156	$223 \cdot 10^{-14}$	$5·4 \cdot 10^{-6}$	$6·4 \cdot 10^{-4}$	$2·0 \cdot 10^{-4}$
218	$461 \cdot 10^{-14}$	$1·7 \cdot 10^{-6}$	$1·7 \cdot 10^{-3}$	$5·2 \cdot 10^{-4}$

Wollte man annehmen, daß OH^--Ionen den Austausch in Lösungen von Acetat ohne jeden Zusatz katalysierten, so würde man aus dem Verhältnis der Austauschgeschwindigkeiten in Acetatlösungen mit und ohne Zusatz von Kalilauge viel höhere OH^--Ionenkonzentrationen für das Hydrolysengleichgewicht berechnen, und zwar

bei	100° C	156° C	218° C
$[OH^-]$	$5·5 \cdot 10^{-4}$	$4·5 \cdot 10^{-3}$	$2·2 \cdot 10^{-2}$ mol/l.

Abgesehen von der ermittelten Unabhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit von der Acetatkonzentration ist auch hierin ein Beweis dafür zu sehen, daß die Reaktion von Acetat mit OH^--Ionen in reinen Acetatlösungen nur geringe Bedeutung haben kann. Würde man an den in Tabelle 1 errechneten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten noch eine Korrektur anbringen, um diese Nebenreaktion von Acetationen mit OH^--Ionen zu berücksichtigen, so würden die Konstanten bei den meisten Versuchen um weniger als 10% zu erniedrigen sein. Da die Versuchsschwankungen aber größer sind, wurde von der Anbringung einer Korrektur abgesehen.

Erst recht kann man aus der gefundenen Konzentrationsunabhängigkeit ausschließen, daß Acetationen als Katalysatoren für den Austausch des Acetats wesentlich sind. Die Austauschreaktion in reinen Acetatlösungen wird man daher im wesentlichen auf eine

[1]) NOYES, KATO und SOSMAN, Z. physik. Chem. **73** (1910) 20. Die Dissoziationskonstanten von CH_3COOH und CD_3COOH dürften praktisch gleich sein.

Reaktion von Wasser mit Acetationen oder von OH^--Ionen mit undissoziierter Essigsäure zurückführen müssen. Denn von den anderen eben besprochenen Reaktionen kann man nach den bei 139° bis 206° C ausgeführten Versuchen sagen, daß der durch sie bewirkte Austausch mindestens zehnmal langsamer ist. Man kann aber nicht sicher entscheiden, ob der Austausch in reinen Acetatlösungen nach

$$CD_3COO^- + H_2O \rightarrow CHD_2COO^- + HDO \quad (1)$$

oder

$$CD_3COOH + OH^- \rightarrow CHD_2COOH + OD^- \quad (2)$$

verläuft. Im zweiten Fall wären es die Produkte der Hydrolyse von Acetat, die miteinander reagieren müßten. In beiden Fällen würde man wegen des Gleichgewichtes

$$CD_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CD_3COOH + OH^-$$

die gleiche Konzentrationsabhängigkeit finden müssen. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in der Tabelle 1 gelten für die Reaktion (1).

Es sollen nun auch die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten unter der Annahme berechnet werden, daß der Austausch in reinen Acetatlösungen nur auf dem Wege (2) verläuft. Es soll also ausgerechnet werden, wie groß die Austauschgeschwindigkeit wäre, wenn die austauschende Substanz vollständig als undissoziierte Essigsäure vorhanden wäre und mit 1 norm. Hydroxylionen reagieren würde. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Reaktion (2), k_{OH^-, CD_3COOH}, ist aus der für die Reaktion (1) errechneten k_{H_2O, CD_3COO^-} und den Dissoziationskonstanten des Wassers und der Essigsäure zu finden.

Falls der Austausch auf dem Wege (1) vor sich geht, ist seine Geschwindigkeit gegeben durch

$$\frac{dD}{dt} \cdot [Ac^-] = k_{H_2O, CD_3COO^-} \cdot D \cdot [Ac^-],$$

darin soll D den jeweiligen D-Gehalt bedeuten.

Falls der Austausch auf dem Wege (2) verläuft, hat man die Gleichung

$$\frac{dD}{dt} \cdot [Ac^-] = k_{OH^-, CD_3COOH} \cdot D \cdot [AcH] \cdot [OH^-].$$

Daraus ergibt sich

$$\begin{aligned} k_{OH^-, CD_3COOH} &= k_{H_2O, CD_3COO^-} \cdot \frac{[Ac^-]}{[AcH][OH^-]} \\ &= k_{H_2O, CD_3COO^-} \cdot \frac{[Ac^-][H^+]}{[AcH]} \cdot \frac{1}{[H^+][OH^-]} \\ &= k_{H_2O, CD_3COO^-} \cdot \frac{K_{\text{Säure}}}{K_{\text{Wasser}}}. \end{aligned}$$

Wir wollen uns dabei auf den Rück-Austausch beschränken, schon darum, weil die Dissoziationskonstanten von D_2O und CH_3COOD bei

den in Frage kommenden Temperaturen nicht gemessen worden sind. Unter der Annahme, daß die Austauschreaktion in reinen Acetatlösungen nur auf dem Wege (1) bzw. nur auf dem Wege (2) verläuft, errechnet man dann folgende Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten.

Tabelle 9.

Temperatur °C	I $\log k_{H_2O,\ CD_3COO^-}$ (k in Stunden^{-1})	II $\log k_{OH^-,\ CD_3COOH}$ (k in Stunden^{-1} · mol/l^{-1})
100	−4·72	2·64
156	−2·24	4·14
218	−0·10	5·47

Daß der Austausch in Lösungen von Essigsäure ohne weiteren Zusatz von der Konzentration stark abhängt, kann noch nicht eindeutig erklärt werden.

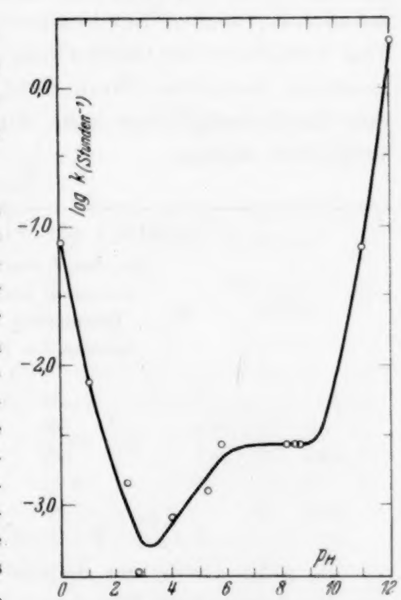


Fig. 4. Abhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit vom p_H (k für Reaktion erster Ordnung).

Man kann wohl sicher ausschließen, daß der Austausch nur durch die Reaktion der Essigsäure mit den durch Dissoziation gebildeten Wasserstoffionen vor sich geht. Man würde anderenfalls aus der Größe des Austausches eine gegenüber den gemessenen Dissoziationskonstanten mindestens fünfmal zu hohe Wasserstoffionenkonzentration ausrechnen (d. h. daraus eine mindestens 25 mal zu große Dissoziationskonstante errechnen). Wenn die Hauptreaktion zwischen undissoziierter Essigsäure und Wasser vor sich ginge, müßte man eine Unabhängigkeit des Austausches von der Essigsäurekonzentration erhalten. Man wird daher den Austausch auf eine Reaktion zwischen Essigsäure und durch Dissoziation gebildeten Acetationen oder auf eine Reaktion der Essigsäure mit Wasser und gleichzeitig auch mit Essigsäure selbst zurückführen müssen.

Möglicherweise verlaufen die drei Reaktionen

$$\left.\begin{array}{l} CH_3COOD + D_2O \\ CH_3COOD + CH_3COOD \\ CH_3COOD + CH_3COO^- \end{array}\right\} \longrightarrow CH_3COOD$$

gleichzeitig nebeneinander.

Gerade wegen dieses zu erwartenden Nebeneinanderlaufens mehrerer Reaktionen wurde der Austausch in dem mittleren p_H-Bereich nur wenig eingehend untersucht. Bereits aus diesen wenigen Versuchen kann man entnehmen, daß Austauschreaktionen vorkommen, bei denen weder H^+- noch OH^--Ionen beteiligt sind. Allem Anschein nach besteht auch hier, ähnlich wie bei dem Wasserstoffaustausch des Acetons, allgemeine Säure und Basenkatalyse.

Vergleich mit der Bromierung des Acetons.

Nach REITZ[1]) und WALTERS[2]) ist der Wasserstoffaustausch beim Aceton ebenso schnell wie die Bromierung. Die Bromierung wieder ist nach LAPWORTH[3]) und anderen ebenso schnell wie die Enolisierung. Das Verhältnis der Geschwindigkeiten der durch verschiedene Katalysatoren bewirkten Bromierung des Acetons soll im folgenden mit den Geschwindigkeiten beim Austausch von Essigsäure und Acetat verglichen werden.

Tabelle 10.

Stoffe	Verhältnis der Wirksamkeit verschiedener: für den Wasserstoffaustausch und die Bromierung des Acetons bei 25° C	für den Wasserstoffaustausch bei 140° C: bei Acetationen	bei Essigsäure
H_2O	≡1	≡1*	<0·01
1 norm. CH_3COOH	200	<10	<0·01
1 norm. CH_3COO^-	600	<0·1	<1
1 norm. H^+	$6 \cdot 10^4$		≡1
1 norm. OH^-	10^9	400	10^5*

In jeder Reihe der Tabelle 10 wurde die Geschwindigkeit für eine Reaktion gleich Eins gesetzt. Die mit * versehenen Werte gelten für die Annahme, daß der Austausch in reinen Acetatlösungen (vgl. S. 364) nur durch eine dieser beiden Reaktionen zustande kommt. Die Annahme des einen Wertes schließt eigentlich den anderen Wert aus; aber auch aus diesem Vergleich ergibt sich keine Möglichkeit, den einen dieser beiden Reaktionswege als besonders unwahrscheinlich zu bezeichnen.

---

[1]) O. REITZ, Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 119. [2]) W. D. WALTERS und K. F. BONHOEFFER, Z. physik. Chem. (A) **182** (1938) 265. [3]) A. LAPWORTH, J. chem. Soc. London **85** (1904) 33.

Für eine genauere Betrachtung hat man noch zu berücksichtigen, daß eine Reaktion von Acetationen mit OH^--Ionen oder Acetationen durch die elektrostatische Abstoßung erschwert wird, während dies bei der Reaktion der ungeladenen Aceton- oder Essigsäuremoleküle nicht der Fall ist.

Es ergibt sich dann für den Austausch der Methylwasserstoffatome von Acetat oder Essigsäure in groben Zügen dasselbe Bild wie für den Austausch und die Enolisierung des Acetons.

2. Reaktionsmechanismus.

Im Fall des Acetons hat man sich nach den Anschauungen von PEDERSEN[1]) den Reaktionsmechanismus für den Wasserstoffaustausch und die Enolisierung folgendermaßen vorzustellen:

Mit Basen:

$$\underset{(1)}{CH_3-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-R} + B_1^- \rightleftarrows \underset{(2)}{\bar{C}H_2-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-R} + HB_1 \xrightarrow{+D_2O} DB_1$$

$$(2) \xrightarrow{+DB_2} B_2^- + CH_2\mathbf{D}-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-R$$

$$(2) \rightleftarrows \underset{(3)}{CH_2=\underset{O^-}{\underset{|}{C}}-R} \overset{+DB_2}{\rightleftarrows} \underset{(4)}{CH_2=\underset{OD}{\underset{|}{C}}-R} + B_2^-$$

Mit Säuren:

$$\underset{(1)}{CH_3-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-R} + DB_1 \rightleftarrows \underset{(2a)}{CH_3-\overset{\displaystyle OD^+}{\overset{\|}{C}}-R} + B_1^- \rightleftarrows \underset{(3a)}{\overset{+}{C}H_3=\underset{OD}{\underset{|}{C}}-R}$$

$$(3a) \overset{+B_2^-}{\rightleftarrows} \underset{(4)}{CH_2=\underset{OD}{\underset{|}{C}}-R} + HB_2$$

$$(4) + DB_3 \rightleftarrows \underset{(5)}{\overset{+}{C}H_2\mathbf{D}=\underset{OD}{\underset{|}{C}}-R} + B_3^- \rightleftarrows \underset{(6)}{CH_2D-\overset{\displaystyle OD^+}{\overset{\|}{C}}-R}$$

$$(6) \overset{+B_4^-}{\rightleftarrows} CH_2D-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-R + DB_4$$

Dabei sollen B_1^-, B_2^-, ... irgendwelche, nicht notwendigerweise verschiedene Basen, z. B. H_2O, CH_3COO^-, OH^- und HB_1, HB_2, ... entsprechende Säuren, z. B. H_3O^+, CH_3COOH, H_2O sein.

Die Bromierung des Acetons kommt dadurch zustande, daß Brom mit dem Enol (Form **3**, **3**a, **4** oder **5** in dem obigen Schema) wesentlich schneller reagiert

[1]) K. J. PEDERSEN, J. physic. Chem. **38** (1934) 581.

als dieses sich bildet oder auch zum Keton zurückreagiert, so daß die Bromierungsgeschwindigkeit des Acetons unabhängig von der Bromkonzentration ist.

Das obige Schema könnte ohne weiteres auch für die Austauschreaktion bei Essigsäure und Acetat angewandt werden. Die Verhältnisse bei der Bromierung aber, die beim Aceton eine besondere Stütze für die Richtigkeit dieses Schemas bilden, sind im Fall der Essigsäure unter den Bedingungen, wo man sie untersucht hat, nicht so einfach darzustellen. In wässerigen Lösungen sind Versuche über die Bromierung von Essigsäure noch nicht durchgeführt worden, weil dabei die Verhältnisse dadurch unübersichtlich werden, daß Bromessigsäure auch in stark sauren Lösungen viel schneller hydrolysiert als gebildet wird und Folgereaktionen auftreten. WATSON[1]) und auch schon LAPWORTH[2]) haben die Bromierung in wasserfreien Lösungen von Brom in Essigsäure untersucht und eine eindeutige Beschleunigung der Reaktion bei Zusatz von HCl oder HBr (gasförmig zugesetzt) festgestellt. Die Geschwindigkeit der Bromierung war aber unter diesen Bedingungen der HCl- oder HBr-Konzentration nicht proportional, nicht einmal gleich für HCl und HBr, und außerdem von der Bromkonzentration abhängig. Die Abhängigkeit von der Bromkonzentration könnte auch mit diesem Schema verstanden werden, wenn man annähme, daß die Bromierung des Enols nicht wesentlich schneller ist als die Rückbildung der Ketonform. Es kann aber aus diesen Befunden bei der Bromierung ein Beweis weder für noch gegen das angegebene Reaktionsschema abgeleitet werden, da bei Ausschluß von Wasser bei der Bromierung von Essigsäure zweifellos eine Reihe von ganz anderen Reaktionen, bei denen etwa Säureanhydrid oder Säurebromid als Zwischenstoffe beteiligt sind, vorkommen können.

Man muß sich daher darauf beschränken, das nach PEDERSEN für die Enolisierung und den Austausch des Acetons aufgestellte Reaktionsschema unter Hinweis auf die Ähnlichkeit der Austauschreaktionen bei Aceton und Essigsäure bzw. Acetat auch für den Wasserstoffaustausch von Essigsäure und Acetat als wahrscheinlich anzunehmen.

3. Die Aktivierungswärmen.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ergeben sich die schon in der Tabelle 11 eingetragenen ARRHENIUSschen Aktivierungswärmen und die temperaturunabhängigen „Aktionskonstanten" (A) für die Reaktionen in den drei hauptsächlich untersuchten p_H-Gebieten. Sie wurden errechnet aus der Beziehung

$$k_{(\sec^{-1})} = 10^{A} \cdot e^{-Q/RT}.$$

Es sind in der Tabelle 11 nur die Größen für die Rück-Austauschreaktion angegeben. Der Hin-Austausch war bei allen untersuchten

[1]) H. B. WATSON, J. chem. Soc. London **1925**, 2067. [2]) A. LAPWORTH, J. chem. Soc. London **85** (1904) 41.

Reaktionen und Temperaturen[1]) innerhalb der Fehlergrenze (etwa 20% des Wertes der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante) doppelt so schnell wie der Rück-Austausch. Dieses Geschwindigkeitsverhältnis 1 : 2 würde, wenn man es auf einen Unterschied in den Aktivierungs-

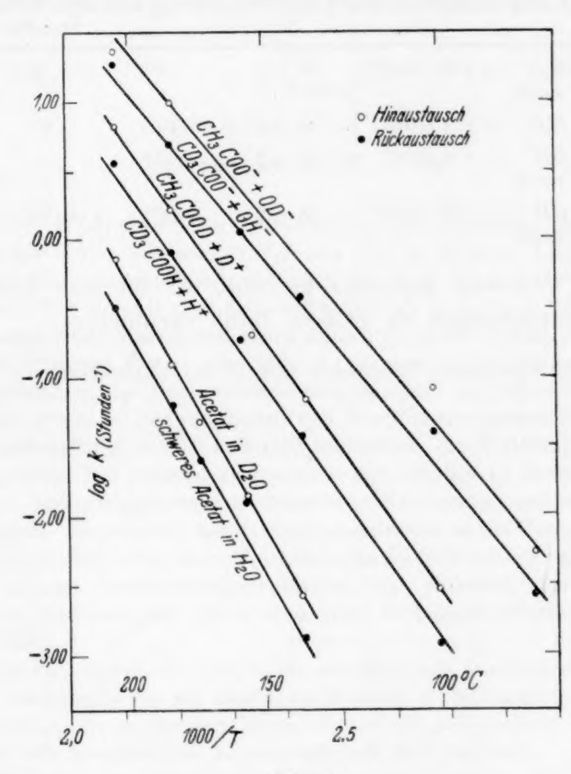


Fig. 5.

Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten.

wärmen zurückführen wollte, einen Unterschied von 0·5 kcal ergeben, der zu klein ist, als daß sich eine Verschiebung in diesem Verhältnis mit geänderter Temperatur hätte nachweisen lassen können.

---

[1]) Die Versuche bei 100° der Tabelle 1 mit fast ½ Jahr Reaktionsdauer sind — wohl wegen des geringen Umsatzes, vielleicht auch weil Bestandteile aus dem Glas sich gelöst haben mögen — zu ungenau, als daß sie bei diesen Betrachtungen hätten berücksichtigt werden können.

Tabelle 11. Aktivierungswärmen, „Aktionskonstanten“ und Halbwertzeiten bei 160° C und (ber.) 25° C für den Rück-Austausch.

Reaktion	Aktivierungswärme in kcal Q	„Aktionskonstante“ A	Halbwertzeiten	
			bei 160° C Stunden	bei 25° C Jahre
$CD_3COOH + H_3O^+ \rightarrow CH_3COOH$ 1 norm.	26 ± 1	8·8	4	400
$CD_3COO^- + H_2O \rightarrow CH_3COO^-$	32 ± 1	10·5	80	10^5
$CD_3COO^- + OH^- \rightarrow CH_3COO^-$ 1 norm.	22 ± 2	7·6	$^1/_2$	7
$CD_3COOH + OH^- \rightarrow CH_3COOH$ 1 norm.	22 ± 2	11·7	$(4 \cdot 10^{-5})$	—

Herrn Professor Bonhoeffer sind wir für sein Interesse an diesen Untersuchungen zu großem Dank verpflichtet.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Zur Säure- und Basenkatalyse in leichtem und schwerem Wasser.

II. Hydrolyse und Deuteriumaustausch von Acetamid und Acetonitril[1]).

Von

O. Reitz.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 12. 38.)

I. Saure Hydrolyse und Alkoholyse: Das Verhältnis der Hydrolysegeschwindigkeiten von Acetamid in H_2O und D_2O ist in saurer Lösung stark von der Wasserstoffionenkonzentration abhängig: Bei einer Normalität von 0·1 ist die Reaktion bei 25° C in D_2O etwa 50% schneller als in H_2O; in 2·3 norm. saurer Lösung werden beide Reaktionen gleich schnell; in 3 bis 4 norm. Lösung ist die Reaktion in schwerem Wasser etwa 15% langsamer als in leichtem. Eine völlig analoge Umkehrung des Geschwindigkeitsverhältnisses bei höherer Katalysatorkonzentration wurde bei der von SALZER und BONHOEFFER untersuchten enzymatischen Glucosidspaltung in H_2O und D_2O beobachtet; die Erklärung ist in beiden Fällen die gleiche: Die Bruttogeschwindigkeit der Reaktion ist gleich der Konzentration eines Anlagerungskomplexes (Substrat × Katalysator) mal seiner Zerfallsgeschwindigkeit. Bei niederer Katalysatorkonzentration ist die Komplexkonzentration in D_2O wesentlich höher als in H_2O und ergibt die höhere Reaktionsgeschwindigkeit. Bei höherer Katalysatorkonzentration liegt praktisch alles Substrat als Komplex vor, und man mißt direkt die kleinere Zerfallsgeschwindigkeit des Komplexes in D_2O.

Die Geschwindigkeit der Alkoholyse von Acetamid in säurehaltigem Methylalkohol ist unabhängig von der Säurekonzentration; sie wird durch kleine Wasserzusätze beschleunigt; in schwerem Methylalkohol (CH_3OD) verläuft die Alkoholyse bei 25° nur halb so schnell wie in gewöhnlichem Methylalkohol.

Die Hydrolyse von Acetonitril erfolgt in saurer Lösung in D_2O bei etwa 100° 35% schneller als in H_2O.

II. Alkalische Hydrolyse: In alkalischer Lösung ist die Amidhydrolyse in D_2O bei 25° 10% langsamer, die Nitrilhydrolyse bei 35° 20% schneller als in H_2O.

III. Deuteriumaustausch in der Methylgruppe: Im Verlauf der sauren Hydrolyse sowohl von Amid als auch von Nitril tritt kein Deuteriumeinbau in der Methylgruppe auf. In alkalischer Lösung sind die Geschwindigkeiten der Hydrolyse und des Deuteriumaustausches in der Methylgruppe kommensurabel, und zwar ist beim Nitril der Austausch 30 bis 40 mal schneller als die Hydrolyse, beim Amid dagegen nur 0·5 mal so schnell, so daß in D_2O aus Nitril ein fast völlig schweres Acetat, aus Amid ein Acetat mit etwa 15% D-Gehalt im Wasserstoff der Methylgruppe erhalten wird.

---

[1]) Mitteilung I vgl. Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 119.

Bei der Messung von Reaktionsgeschwindigkeiten insbesondere säurekatalysierter Reaktionen in schwerem Wasser war die Arbeitshypothese aufgestellt worden[1]), daß alle Reaktionen, welche in saurer Lösung durch schweres Wasser beschleunigt werden, über ein Anlagerungsgleichgewicht von Wasserstoffionen (Protonen bzw. Deuteronen) verlaufen sollten. Es wurde angenommen, daß die Anlagerungskomplexe in schwerem Wasser in geringerem Maße in Wasserstoffionen und Ausgangssubstanz rückdissoziieren und folglich in erhöhter Konzentration vorliegen. Die Zerfallsgeschwindigkeit des Komplexes in Reaktionsrichtung sollte dagegen durch schweres Wasser nicht geändert oder allenfalls nur etwas verzögert werden. Die Geschwindigkeitserhöhung war somit auf die Verschiebung eines Anlagerungsgleichgewichtes zurückgeführt und schien dadurch leichter verständlich, da man keinen Grund hatte, anzunehmen, daß eine Elementarreaktion in D_2O wesentlich schneller ablaufen sollte als in H_2O.

Diese Arbeitshypothese war an einem anfangs noch spärlichen Beobachtungsmaterial gewonnen worden[2]) und hatte sich weiterhin gut bewährt. Die einzige Reaktion, bei der ein solcher Anlagerungskomplex im Reaktionsverlauf nicht nur indirekt erschlossen, sondern direkt halbquantitativ gemessen worden war, ist die saure Hydrolyse von Acetamid. Es schien daher wünschenswert, diese Reaktion sozusagen als Prüfstein auf die obigen Vorstellungen anzuwenden. Während nämlich im allgemeinen die Konzentration der Anlagerungskomplexe unmeßbar klein ist, liegt sie bei Acetamid so hoch, daß eine Abnahme der Wasserstoffionenkonzentration einer verdünnten wässerigen Säure bei Zugabe von Acetamid, d. h. eine p_H-Änderung meßbar ist[3]).

Eine anschließende Messung der alkalischen Hydrolyse von Acetamid sowie der sauren und alkalischen Hydrolyse von Acetonitril in D_2O sollte weiteres Material zur Beeinflussung von Reaktionsgeschwindigkeiten durch schweres Wasser liefern.

Im zweiten Teil der Arbeit sollte endlich festgestellt werden, welche Aussagen sich aus der Hydrolyse von Amid und Nitril in Gegenwart von schwerem Wasser über den Reaktionsmechanismus

[1]) K. F. Bonhoeffer und O. Reitz, Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 135.
[2]) E. A. Moelwyn-Hughes, Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 272. K. F. Bonhoeffer, Z. Elektrochem. **40** (1934) 469. [3]) H. v. Euler und A. Ölander, Z. physik. Chem. **131** (1928) 107.

gewinnen lassen, oder genauer gesagt, ob die Methylgruppe dieser Verbindungen während der Hydrolyse in Mitleidenschaft gezogen wird oder nicht. Denn eine solche Beteiligung der Methylgruppe an der Reaktion war ja von vornherein nicht unbedingt auszuschließen und hätte in D_2O zu einem Austausch von Wasserstoff gegen Deuterium führen müssen, welcher aber, um das Ergebnis vorwegzunehmen, nicht beobachtet wurde. Dieser Umstand eröffnete die Möglichkeit, die Austauschbarkeit des Wasserstoffes im Nitril und Amid selbst zu untersuchen, für welche wir uns im Zusammenhang mit anderen Untersuchungen über die Lockerung von Wasserstoffatomen der Methylgruppe durch benachbarte, eine Isomerisierung ermöglichende Atomgruppen interessierten.

Kinetische Versuche.

Messung der Hydrolysegeschwindigkeit von Acetamid.

Die Versuchslösungen wurden im allgemeinen durch Einwaage hergestellt; zu einem Einzelversuch wurden 0·5 bis 1 cm³ Lösung verwandt. In den bei 25° oder 35° C ausgeführten Versuchen befand sich die Lösung in Kölbchen, die mit einer schwach gefetteten und durch Spiralfedern angepreßten Schliffkappe verschlossen und völlig in die Thermostatenflüssigkeit eingetaucht wurden. Nach Vorwärmen der Lösungen auf die Versuchstemperatur wurde das Acetamid zugegeben und durch Umschütteln gelöst. Zu der in bestimmten Zeitabständen erfolgenden Probeentnahme dienten Kapillarpipetten von etwa 0·1 cm³ Inhalt, die durch Auswiegen auf etwa 2‰ genau geeicht waren.

Die Messung des Umsatzes in diesen Proben geschah ähnlich wie bei v. Euler[1]) durch Bromlaugentitration des durch die Hydrolyse gebildeten Ammonsalzes bzw. Ammoniaks. Um die Reaktion im Zeitpunkt der Probeentnahme anzuhalten, wurden die Proben mit etwas kaltem Wasser verdünnt, mit verdünnter Lauge bzw. Säure neutralisiert und mit einem bekannten Volumen einer Hypobromitlösung (etwa 12 g *NaOH* und 20 g Brom in 1 Liter Wasser) ebenfalls unter Verwendung einer Kapillarpipette versetzt. Nach 5 bis 10 Minuten wurde ein genügender Überschuß von *KJ*-Lösung hinzugegeben und das überschüssige Hypobromit durch Titration des beim Ansäuern freiwerdenden Jods mit $^1/_{100}$ norm. Thiosulfatlösung ermittelt. Für den Bromverbrauch des bei der Neutralisation zugesetzten Indikators (Phenolphthalein) mußte eine kleine Indikatorkorrektur angebracht werden. Die Bromlauge wurde täglich gegen die Thiosulfatlösung eingestellt.

Im folgenden ist ein typisches Versuchsprotokoll wiedergegeben und ferner in Fig. 1 der prozentuale Umsatz in Abhängigkeit von der Zeit für zwei bei gleicher H^+-Ionenkonzentration ausgeführte Versuche eingezeichnet.

[1]) H. v. Euler und A. Ölander, Z. physik. Chem. **131** (1928) 107.

Protokoll eines Einzelversuches.

Versuch 14. Hydrolyse von CH_3CONH_2 in Gegenwart von HCl. 0·2155 norm. Amid; 3·35 norm. HCl. Anfangsvolumen 1·018 cm³, zu einer Titration entnommenes Volumen 0·0978 cm³. $T = 25·0° C \pm 0·03°$.

Zeit in Minuten	Hypobromitverbrauch in cm³ $n/100$ Thiosulfatäquivalent	Verbrauch an 0·1729 norm. Alkali in cm³	Umsatz %	$k \cdot 10^4$ in min⁻¹
1·5	(– 0·01)	1·89	(– 0·1$_5$)	—
80	+ 0·29	1·89	+ 4·6	(6·35)
180	0·65	1·91	10·3	6·03
262	0·91	1·89$_5$	14·4	5·93
337	1·17	1·91	18·5	6·07
443	1·45	1·90	23·6	6·08
578	1·87	—	29·5$_5$	6·06
641	2·00	—	31·6	6·00
1330	3·08	1·88	49·6	(5·15)

Im Mittel: $k = 6·03 \cdot 10^{-4}$ min⁻¹
$k/H^+ = 1·80 \cdot 10^{-4}$ min⁻¹ l · Mol⁻¹

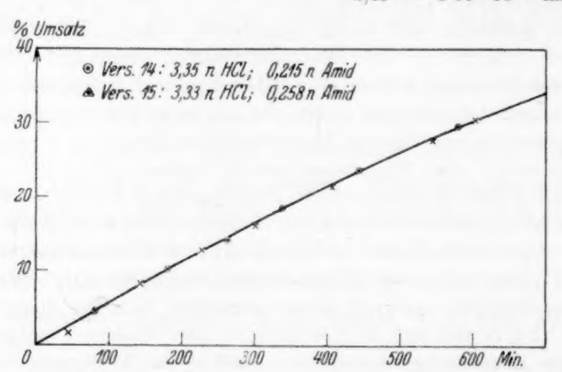


Fig. 1. Saure Hydrolyse von Acetamid in H_2O bei 25° C. Zwei Einzelversuche.

Saure Hydrolyse von Acetamid in H_2O und D_2O.

In Tabelle 1 sind die Versuche zur sauren Hydrolyse von Acetamid in H_2O und D_2O in Abhängigkeit von der Acidität der Lösung mitgeteilt. Die Salzsäure wurde bei den Versuchen durch Einwaage zugegeben, und zwar wurde im Falle der H_2O-Versuche hierzu eine 3·40 norm. HCl-Lösung, im Falle der D_2O-Versuche eine 5·40 norm. Lösung verwandt, welch letztere durch Einleiten von HCl-Gas in D_2O hergestellt war. Bei der Angabe des D_2O-Gehaltes der Versuchslösungen in Spalte 4 ist der Verschlechterung des D_2O durch den

leichten Wasserstoff des HCl und des Acetamids Rechnung getragen. Die Geschwindigkeitskonstanten in Spalte 5 sind Mittelwerte aus den nach der Formel $k = \frac{2·305}{t \text{ Min.}} \log \frac{x_0}{x}$ für die einzelnen Meßpunkte bei einem Versuch erhaltenen Werten. Dabei ist durch Anbringung einer kleinen Korrektur berücksichtigt, daß nach der Reaktionsgleichung

$$CH_3CONH_2 + H_3O^+ \longrightarrow CH_3COOH + NH_4^+$$

die Konzentration der Wasserstoffionen im Verlauf eines Versuches etwas abnimmt.

Tabelle 1. **Saure Hydrolyse von Acetamid in leichtem und schwerem Wasser bei 25° C.**

Versuch Nr.	Konzentrationen in Mol/l		D_2O-Gehalt der Lösung in Mol-%	$k \cdot 10^4$ in min^{-1}	k/H^+ bzw. $k/D^+ \cdot 10^4$ in $\text{min}^{-1}\,\text{l} \cdot \text{Mol}^{-1}$
	Acetamid	H^+ bzw. D^+			
21	0·163	0·334	0	1·60	4·80
24	0·222	0·448	0	1·995	4·45
22	0·241	0·665	0	2·79	4·20
19	0·239	0·750	0	3·14	4·19
20	0·188	0·768	0	3·18	4·15
23	0·192	0·900	0	3·725	4·14
17	0·237	1·219	0	4·57	3·75
35	0·208	1·659	0	5·38	3·245
18	0·202	2·363	0	5·925	2·51
37	0·167	3·03	0	6·375	2·105
15	0·258	3·33	0	5·98	1·80
14	0·216	3·35	0	6·03	1·80
38	0·262	3·85	0	5·69	1·48
27	0·188	0·306	98·9	2·025	6·61
30	0·178	0·464	98·75	2·90	6·25
25	0·193	0·612	98·6	3·55	5·80
32	0·160	1·197	98·1	5·685	4·75
39	0·273	1·912	97·15	6·19	3·24
34	0·244	2·516	96·7	5·96	2·37
28	0·333	2·88	96·1	5·68	1·975
31	0·275	3·525	95·6	5·10	1·45
33	0·250	3·735	95·45	4·975	1·33

Verhältnis der Hydrolysegeschwindigkeiten in schwerem und leichtem Wasser in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration.

(H_3O^+) bzw. (D_3O^+)	0·1	0·2	0·3	0·4	0·5	0·7	1·0 norm.
k_D/k_H	1·50	1·47	1·45	1·42	1·40	1·33	1·27
(H_3O^+) bzw. (D_3O^+)	1·5	2·0	2·25	2·5	3·0	3·5	4·0 norm.
k_D/k_H	1·15	1·05	1·00	0·96	0·90	0·87	0·85

Die Geschwindigkeitskonstanten k und die Katalysenkonstanten k/H^+ sind in Fig. 2 bzw. 3 in Abhängigkeit von der Wasserstoffionen-

konzentration aufgetragen. Aus beiden Darstellungen erkennt man, daß die Reaktion keineswegs mit einer der Wasserstoffionenkonzentration proportionalen Geschwindigkeit verläuft. Die Reaktionsgeschwindigkeit bleibt vielmehr hinter einer solchen Proportionalität

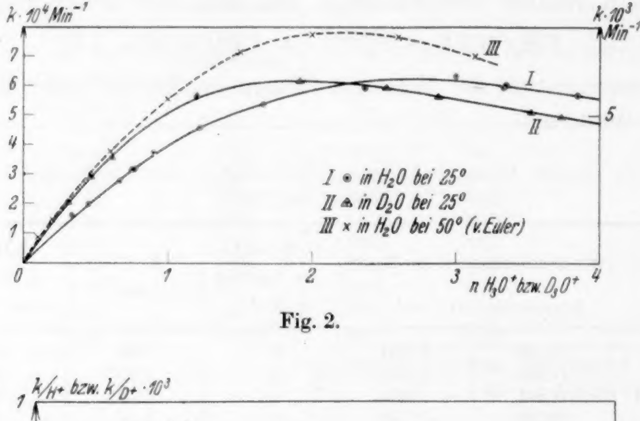


Fig. 2.

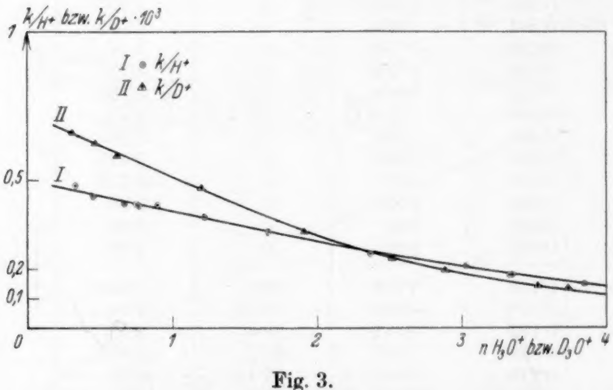


Fig. 3.

Fig. 2 und 3. Geschwindigkeit der sauren Hydrolyse von Acetamid in H_2O und D_2O bei 25° C in Abhängigkeit von der H_3O^+- bzw. D_3O^+-Konzentration. (Für die in Fig. 2 zum Vergleich mitangegebenen Versuche v. EULERS bei 50° C [gestrichelte Kurve] gilt der rechte Maßstab.)

zurück und nähert sich einem Grenzwert, d. h. sie wird unabhängig von der Wasserstoffionenkonzentration. Das langsame Absinken der Geschwindigkeit bei noch höherer Säurekonzentration ist ohne weiteres verständlich, da man bei so hohen Konzentrationen keine einfache Beziehung mehr erwarten kann, wenn man mit Konzentrationen und nicht mit Aktivitäten rechnet. Seit der eingehenden

Untersuchung v. EULERS[1]) weiß man, daß die Hydrolysegeschwindigkeit der Konzentration bzw. Aktivität eines Anlagerungskomplexes, nämlich der $CH_3CONH_3^+$-Ionen, proportional ist, nachdem schon ACREE[2]) die Existenz eines solchen Komplexes im Reaktionsverlauf angenommen hatte. In Fig. 2 sind die bei 50° ausgeführten Versuche v. EULERS zum Vergleich entsprechend der höheren Versuchstemperatur in einem kleineren Maßstab miteingezeichnet. Man erkennt bei qualitativ gleichem Verlauf der Kurven für 25° und 50°, daß der Sättigungswert, d. h. diejenige Wasserstoffionenkonzentration, bei der praktisch alles Amid als Komplex vorliegt, bei der höheren Temperatur schon etwas früher erreicht wird. Über die Geschwindigkeit der Amidhydrolyse bei 25° in 1·0 norm. HCl-Lösung lag schon eine ältere Angabe von v. PESKOFF und MEYER vor[3]). Die genannten Autoren fanden $k = 3{\cdot}83 \cdot 10^{-4}$ min^{-1}, welcher Wert sich den hier mitgeteilten einfügt.

In schwerem Wasser beobachtet man nun bei der Amidhydrolyse, wie aus den Figuren zu ersehen ist, folgendes: Bei geringer Wasserstoffionenkonzentration (0·1 norm.) ist die Reaktion in D_2O etwa 50% schneller als in H_2O; in etwa 2 norm. Lösung werden beide Reaktionen gleich schnell; in 3 bis 4 norm. Lösung ist schließlich die Reaktion in schwerem Wasser etwa 15% langsamer als in leichtem. Das Geschwindigkeitsverhältnis k_D/k_H, das am Fuß der Tabelle 1 für verschiedene Wasserstoffionenkonzentrationen aus den geglätteten Kurven der Fig. 2 entnommen ist, zeigt also eine analoge Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration wie im Falle der von SALZER und BONHOEFFER[4]) untersuchten β-Glucosidspaltung durch das Enzym Emulsin, bei welcher der Komplex Enzym-Substrat die gleiche Rolle spielt wie hier der Komplex Wasserstoffion-Substrat. Im Gebiet geringer Wasserstoffionenkonzentrationen ist die Bruttogeschwindigkeit der Reaktion gleich Komplexkonzentration mal Zerfallsgeschwindigkeit[5]) des Komplexes; bei hoher Wasserstoffionenkonzentration liegt

---

[1]) H. v. EULER und A. ÖLANDER, Z. physik. Chem. **131** (1928) 107. [2]) S. F. ACREE und S. NIRDLINGER, Amer. chem. J. **38** (1907) 489. [3]) N. v. PESKOFF und J. MEYER, Z. physik. Chem. **82** (1913) 129. [4]) F. SALZER und K. F. BONHOEFFER, Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 304. [5]) Unter Zerfallsgeschwindigkeit des Komplexes ist hier stets die Geschwindigkeit der zu den Endprodukten führenden Hydrolyse des Komplexes verstanden. Über den Rückzerfall des Komplexes in die Ausgangsstoffe (Wasserstoffion + Amid) läßt sich aus den Versuchen keine direkte Aussage gewinnen.

alles Amid als Komplex vor, die Bruttogeschwindigkeit wird infolgedessen unabhängig von der Wasserstoffionenkonzentration und gleich der Zerfallsgeschwindigkeit des Komplexes. Es ergibt sich aus den Versuchen, daß die Zerfallsgeschwindigkeit in D_2O mindestens 15% langsamer ist als in H_2O, daß aber die Komplexkonstante $K_D = \frac{(CH_3COND_3^+)}{(CH_3COND_2)(D_3O^+)}$ in D_2O mindestens 1·75mal so groß ist wie die Konstante $K_H = \frac{(CH_3CONH_3^+)}{(CH_3CONH_2)(H_3O^+)}$ in H_2O.

Dieser Abschätzung liegt allerdings die Annahme zugrunde, daß die Aktivitätskoeffizienten der an der Reaktion beteiligten Ionen in H_2O und D_2O bei sonst gleicher molarer Zusammensetzung der Lösung gleich sind. Diese Annahme scheint aber durchaus berechtigt, da in die theoretische Berechnung der Aktivitätskoeffizienten keine anderen individuellen Konstanten als Ionenradien und Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels eingehen, welche für die vorliegende Abschätzung mit genügender Genauigkeit als gleich angesehen werden dürfen. Für *HCl* und *DCl* ist auch durch EMK.-Messungen von RULE und LA MER[1]) experimentell bestätigt worden, daß die interionischen Aktivitätskoeffizienten sich nicht wesentlich unterscheiden. Zum dritten scheint auch der gleichartige Abfall der in H_2O und D_2O erhaltenen Kurven bei den höchsten Wasserstoffionenkonzentrationen für Gleichheit der Aktivitätskoeffizienten zu sprechen. Die beschriebenen Hydrolyseversuche können mithin als schöne Bestätigung der in der Einleitung erwähnten, früher geäußerten Ansicht über das Zustandekommen einer Erhöhung von Reaktionsgeschwindigkeiten in schwerem Wasser angesehen werden.

Saure Veresterung von Acetamid in CH_3OH und CH_3OD.

Wenn die geschwindigkeitsbestimmende Konzentration des durch Wasserstoffionenanlagerung gebildeten Komplexes in dem besonders günstigen Fall des Acetamids schon in Wasser so hoch ist, daß sie bequem meßbar wird, so war zu erwarten, daß in einem Lösungsmittel geringerer Protonen- bzw. Deuteronenaffinität als Wasser, also etwa in Methylalkohol, das Anlagerungsgleichgewicht völlig zugunsten der Komplexionen verschoben sein müßte, und daß schon bei wesentlich geringerer Acidität alles Amid als Komplex vorliegen würde. In Alkohol muß man also einen besonders durchsichtigen

---

[1]) C. K. RULE und V. K. LA MER, J. Amer. chem. Soc. **60** (1938) 1977.

Fall einer Säurekatalyse antreffen. Aus dieser Überlegung wurde die Alkoholyse von Acetamid in säurehaltigem Methylalkohol untersucht, von der anzunehmen war, daß sie der Hydrolyse vollkommen analog über ein Anlagerungsprodukt nach dem Schema

$$CH_3CONH_2 + CH_3OH_2^+ \underset{\text{(schnell)}}{\rightleftarrows} CH_3CONH_3^+ + CH_3OH \underset{\text{(langsam)}}{\rightarrow} CH_3COOCH_3 + NH_4^+$$

verlaufen würde. Die Veresterungsgeschwindigkeit in gewöhnlichem Methylalkohol wurde ferner mit der Geschwindigkeit der entsprechenden Reaktion in „schwerem", d. h. *OD*-gruppenhaltigem Lösungsmittel (CH_3OD) verglichen. Die Veresterungsversuche sind in Tabelle 2 zusammengestellt und die gefundenen Geschwindigkeitskonstanten in Fig. 4 in Abhängigkeit von der Acidität der Lösung wiedergegeben.

Tabelle 2. Veresterung von Acetamid in gewöhnlichem und schwerem Methanol (CH_3OD) bei 25° C in Gegenwart von Wasserstoffionen.

Versuch Nr.	Konzentrationen in Mol/l		*D*-Gehalt der Hydroxylgruppe des Alkohols in Atom-%	Wassergehalt des Alkohols in Vol.-%	$k \cdot 10^4$ in $\min^{-1}$
	Acetamid	H^+ bzw. D^+			
65	0·158	0·374₅	0	0	4·88
66	0·154	0·366	0	2·3	5·54
69	0·193	0·482	0	0	4·81
70	0·189	0·471	0	2·3	5·49
64	0·202	0·585₅	0	0	4·83
63	0·163	0·648	0	0	(5·31)
59	0·218	0·674	0	0	5·04
68	0·246	1·050	0	0	5·09
			Im Mittel in wasserfreiem Alkohol:		4·93
			Geschwindigkeitserhöhung bei 1% Wassergehalt = 6%.		
62	0·262	0·579	91·6	1·9	2·76
61	0·208	0·701	91·6	1·9	2·80
60	0·188	0·818	91·2	1·9	3·11
67	0·239	1·343	88·5	1·9	2·91
				Im Mittel:	2·90
				Korrigiert für Wassergehalt:	2·60
				Linear extrapoliert auf reines CH_3OD:	2·37

Verhältnis der Veresterungsgeschwindigkeiten in CH_3OD und CH_3OH $k_D/k_H = 0{\cdot}48$.

Die Ausführung der Versuche war die gleiche wie bei den Hydrolyseversuchen. Zum Ansäuern wurden Standardlösungen von *HCl*-Gas in CH_3OH (3·41 norm.) und in CH_3OD (7·48₅ norm.) verwandt. Der in der Hydroxylgruppe schwere Methylalkohol wurde von der

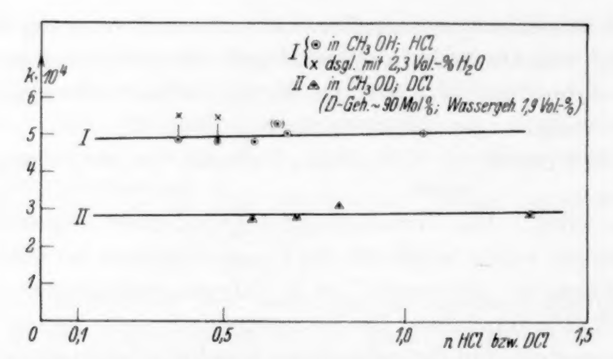


Fig. 4. Geschwindigkeit der Alkoholyse von Acetamid in chlorwasserstoffhaltigem, gewöhnlichem und schwerem Methanol bei 25° C.

Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstof A/S bezogen, nach deren Angaben er einen korrigierten Siedepunkt von 64·5° bis 65·4°, einen Wassergehalt von 1·9 Vol.-% und einen Gesamt-*D*-Gehalt in den Hydroxylgruppen von 96·5% besaß. Im Laufe der Versuche wurde festgestellt, daß die Dichte dieses wasserhaltigen schweren Alkohols etwa 4% größer als die von wasserfreiem gewöhnlichem Alkohol, und mithin etwa 3% größer als die von gewöhnlichem Alkohol mit gleichem Wassergehalt war. Vergleicht man diese Dichtedifferenz mit der von H_2O und D_2O, so sieht man, daß die Dichteerhöhungen der schweren Lösungsmittel ungefähr im Verhältnis der Anzahl der Hydroxylgruppen pro Volumeneinheit stehen.

Es wurde darauf verzichtet, den schweren Methylalkohol völlig wasserfrei zu erhalten; vielmehr wurde der Einfluß des Wassergehaltes auf die Reaktionsgeschwindigkeit in Versuchen mit gewöhnlichem Methylalkohol untersucht. Bei Versuch 65 und 69 (Tabelle 2) wurden einem Teil der Lösungen hierzu je 2·3 Volum-% Wasser zugesetzt. Wie nach den Versuchen von Taylor und Davis über die Amidveresterung in Äthylalkohol[1]) zu erwarten war, ergibt sich schon bei diesen geringen Wasserzusätzen eine beträchtliche Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, obwohl die Absolutgeschwindigkeiten von Alkoholyse und Hydrolyse fast gleich sind. Bei einem H_2O-Gehalt von 1 Volum-% verläuft die Veresterung etwa 6% rascher als in völlig wasserfreiem CH_3OH. Es wurde angenommen, daß Wasserzusatz in schwerem Alkohol etwa eine gleiche Geschwindigkeits-

[1]) H. A. Taylor und T. W. Davis, J. physic. Chem. **32** (1928) 1467.

erhöhung bewirkt. Die Unsicherheit der Angaben wird durch diese Annahme wohl kaum über das durch die Meßfehler bedingte Maß erhöht.

Das Ergebnis der Alkoholyseversuche entsprach vollkommen der oben ausgesprochenen Erwartung: 1. ist die Reaktionsgeschwindigkeit in dem untersuchten Bereich zwischen 0·4 und 1·4 norm. vollkommen unabhängig von der Säurekonzentration. Berücksichtigt man, daß die Protonenaffinität von Methylalkohol größenordnungsmäßig 100mal kleiner ist als die von Wasser[1]), so sollte man nach den Ergebnissen bei der Hydrolyse hier eine Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration in der Tat erst im Konzentrationsbereich unterhalb 0·02 norm. erwarten[2]). — 2. verläuft die Reaktion in dem deuteriumsubstituierten Lösungsmittel erheblich langsamer. Extrapoliert man linear auf 100% D in der Hydroxylgruppe des Alkohols, so findet man recht genau ein Verhältnis der Geschwindigkeiten $k_D:k_H = 1:2$, welches das Verhältnis der Zerfallsgeschwindigkeiten der Komplexe in leichtem und schwerem Lösungsmittel darstellt.

Alkalische Hydrolyse von Acetamid in H_2O und D_2O.

Zum Vergleich mit der sauren Hydrolyse wurden auch einige Versuche zur alkalischen Hydrolyse von Acetamid in H_2O und D_2O bei 25° ausgeführt, die in Tabelle 3 sowie in Fig. 5 wiedergegeben sind. Die Methode der Bestimmung des freiwerdenden Ammoniaks erwies sich auch in alkalischer Lösung brauchbar. In den verschlossenen Reaktionsgefäßen und bei den nicht allzu hohen Alkalikonzentrationen (bis 0·7 norm.) treten noch keine merkbaren Ammoniakverluste ein, wie aus der guten Konstanz der gefundenen

---

[1]) H. Goldschmidt, Z. physik. Chem. **89** (1914) 129. N. Bjerrum und E. Larsson, Z. physik. Chem. **127** (1927) 358.

[2]) Es ist anzunehmen, daß auch die Veresterung von Acetamid in Äthylalkohol unabhängig von der Säurekonzentration ist. Die gegenteilige Angabe Taylors (loc. cit.) ist wohl daraus zu erklären, daß Taylor mit der Erwartung einer bimolekularen Reaktion an die Veresterung heranging. Da er sich in der Hauptsache für die Beeinflussung der Geschwindigkeit durch Salz- und Wasserzusatz interessierte, stellte er nur wenige Versuche mit wenig variierter Säurekonzentration an, die bei der relativ großen Streuung der Versuchsdaten nicht entscheidend sind. Die Angabe Taylors, daß seine nach der Gleichung einer bimolekularen Reaktion ausgerechneten Geschwindigkeitskonstanten während eines Versuches dauernd anstiegen, spricht vielmehr ebenfalls für die Unabhängigkeit der Geschwindigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration.

Tabelle 3. Alkalische Hydrolyse von Acetamid in leichtem und schwerem Wasser bei 25° C.

Versuch Nr.	Konzentrationen in Mol/l		D_2O-Gehalt der Lösung in Mol-%	$k \cdot 10^3$ in min^{-1} l · Mol^{-1}
	Acetamid	OH^- bzw. OD^-		
46	0·215	0·326	0	2·188
44	0·219	$0{\cdot}473_5$	0	2·220
45	0·219	$0{\cdot}490_5$	0	2·295
				Im Mittel: 2·234 ± 0·050
43	0·235	$0{\cdot}456_5$	98·6	2·000
42	0·252	$0{\cdot}551_5$	98·5	2·004
41	0·204	$0{\cdot}725_5$	98·3	2·083
				Im Mittel: 2·029 ± 0·050

Verhältnis der Hydrolysegeschwindigkeiten in schwerem und leichtem Wasser $k_D/k_H = 0{\cdot}90$.

Geschwindigkeit im Verlauf eines Versuches sowie aus der befriedigenden Übereinstimmung mit dem von v. Peskoff und Meyer angegebenen Wert $k_{bimol.} = 2{\cdot}16 \cdot 10^{-3}$ [1]) zu erkennen ist.

Beispiel: Versuch 44 in H_2O; 0·52 cm³ Lösung; 0·2188 norm. Amid; 0·4735 norm. OH^-.

Zeit in Minuten	147	213	279	345	420	—
Umsatz in %	$13{\cdot}7_6$	$19{\cdot}4_9$	$22{\cdot}6_2$	$28{\cdot}8_6$	$33{\cdot}1_8$	—
$k_{bimol.} \cdot 10^3$ in min^{-1} l · Mol^{-1}	2·20	$2{\cdot}25_2$	(2·05)	$2{\cdot}23_3$	$2{\cdot}19_6$	im Mittel: $2{\cdot}22_0$

Das Alkali wurde in fester Form ($NaOH$) in die auf die Versuchstemperatur vorgewärmten Lösungen zugegeben und die OH^--Ionenkonzentration durch Titration der entnommenen Proben bestimmt. Die Geschwindigkeitskonstanten sind berechnet nach der Formel

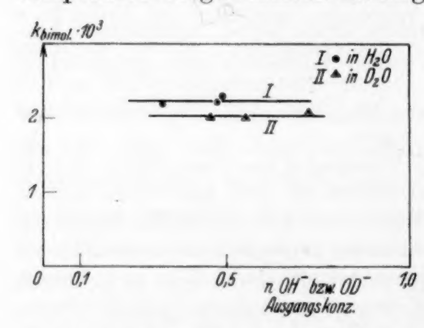


Fig. 5. Geschwindigkeit der alkalischen Hydrolyse von Acetamid in H_2O und D_2O bei 25° C.

$$k_{bimol.} = \frac{2{\cdot}305}{t\ \min \cdot (a-b)} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)},$$

wobei a = Alkalikonzentration, b = Amidkonzentration und x = gefundene Ammoniakmenge in Mol/l bedeutet.

In alkalischer Lösung ist die Amidhydrolyse eine exakt bi-

[1]) N. v. Peskoff und J. Meyer, Z. physik. Chem. 82 (1913) 129.

molekulare Umsetzung zwischen Hydroxylionen und Amidmolekülen, welche in schwerem Wasser 10% langsamer verläuft als in leichtem.

Saure Hydrolyse von Acetonitril in H_2O und D_2O.

Da die saure Hydrolyse von Acetonitril erst bei etwa 100° bequem meßbar wird, wurden die Versuche in folgender etwas abgeänderter Form ausgeführt: Von einer Lösung von Acetonitril in konzentrierter Salzsäure mit bekanntem Nitril- und Säuregehalt wurden möglichst gleiche Mengen (in der ersten Versuchsreihe etwa 30 mg, in der zweiten etwa 50 mg) in je 0·5 cm³ H_2O oder D_2O eingewogen. Jede Versuchsreihe bestand aus einer D_2O- und zwei parallel angesetzten H_2O-Lösungen, die sich in abgeschmolzenen Glaskölbchen befanden und gleichzeitig in einen Heizschrank von ±1° Temperaturkonstanz eingesetzt wurden. Nach einer Reihe von Stunden wurden die Kölbchen gleichzeitig wieder aus dem Schrank herausgenommen, auf Zimmertemperatur abgekühlt, geöffnet, nach Entnahme einer Probe von etwa 0·1 cm³ wieder abgeschmolzen und erneut in den

Tabelle 4. Saure Hydrolyse von Acetonitril in leichtem und schwerem Wasser bei etwa 100°.

Serie 1	Versuch Nr. 5 D_2O (95·3%)	6 H_2O	7 H_2O	k_D/k_H
Nitril	$0·209_3$ norm.	0·219	$0·219_3$	
H_3O^+ bzw. D_3O^+ .	0·470 „	0·495	0·500	
Nach 18 Stunden	21·2% Umsatz 21·4% „	18·3%	$18·0_5$%	1·317
Nach 35 „	34·35% „	29·1%	$28·5_5$% $28·9_5$%	1·355
Nach 45·5 „	40·87% „ 40·69% „	35·2% $34·9_5$%	$35·5_3$% $35·0_7$%	1·335
			Im Mittel:	1·336

Linear extrapoliert für 100% D_2O bei 103° und etwa 0·5 norm. H^+ bzw. D^+. $k_D/k_H = 1·35_8 \pm 0·02$.

Serie 2	Versuch Nr. 8 D_2O (92·4%)	10 H_2O	11 H_2O	k_D/k_H
Nitril	0·256 norm.	$0·280_2$	$0·258_8$	
H_3O^+ bzw. D_3O^+ . .	0·663 „	0·726	0·670	
Nach 13 Stunden	$25·4_5$% Umsatz	21·86%	19·5%	1·345

Linear extrapoliert für 100% D_2O bei 105° und etwa 0·7 norm. H^+ bzw. D^+. $k_D/k_H = 1·37_4$.

Heizschrank gebracht. Da die Erwärmungs- und Abkühlungszeiten zwar nicht genau bekannt, aber für alle Lösungen gleich waren, reichten die in der Tabelle 4 zusammengestellten Versuchsdaten zu dem lediglich beabsichtigten Geschwindigkeitsvergleich vollkommen aus, wenn sie auch nicht zur Berechnung exakter Geschwindigkeitskonstanten genügten. In der Spalte k_D/k_H ist die geringe Verschiedenheit der Ausgangskonzentrationen an Säure sowie ihre Konzentrationsänderung im Reaktionsverlauf durch die Annahme einer der Säurekonzentration proportionalen Geschwindigkeit berücksichtigt.

Die saure Hydrolyse von Acetonitril verläuft demnach in D_2O bei etwa 100° rund ein Drittel schneller als in H_2O.

Alkalische Hydrolyse von Acetonitril in H_2O und D_2O.

Die Messung der Hydrolysegeschwindigkeit von Acetonitril in alkalischer Lösung (vgl. Tabelle 5 und Fig. 6) wurde ebenso wie beim Acetamid, wegen der kleineren Reaktionsgeschwindigkeit allerdings bei 10° höherer Temperatur ausgeführt. Die Reaktionsgeschwindigkeit zeigte bei den Versuchen stets eine zunächst lineare Zunahme[1]) mit der umgesetzten Menge, die bei 10% Umsatz sowohl in H_2O als auch in D_2O 12 bis 13% betrug. In der Tabelle sind daher in Spalte 5 die graphisch extrapolierten Anfangsgeschwindigkeiten und in Spalte 6 die aus ihnen durch Division mit der anfänglichen OH^--Ionenkonzentration erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten angegeben.

Tabelle 5. Alkalische Hydrolyse von Acetonitril in leichtem und schwerem Wasser bei 35·0±0·1° C.

Vers. Nr.	Konzentrationen in Mol/l: Actonitril	Konzentrationen in Mol/l: OH^- bzw. OD^-	D_2O-Gehalt der Lösung in Mol-%	$k_{\text{extrapol.}} \cdot 10^4$ in min^{-1}	k/OH^- bzw. $k/OD^- \cdot 10^4$ in min^{-1} l · Mol^{-1}
57	0·496	0·268	0	0·490	1·83
56	0·549	0·576	0	1·10	1·91
55	0·537	0·767	0	1·42	1·85
50	0·519	0·774	0	1·48	1·91
51	0·530	1·047	0	1·71	$1·63_5$
52	0·550	1·082	0	1·65	$1·52_5$
53	0·489	0·774	96·2	1·75	2·26
54	$0·507_5$	0·936	95·5	1·96	$2·09_5$

[1]) Die Ursache dieser Zunahme konnte nicht gefunden werden. V. Peskoff und Meyer (loc. cit.) beobachteten bei 25° und etwas kleinerer Nitrilkonzentration bis zu 30% Nitrilumsatz etwas Ähnliches nicht.

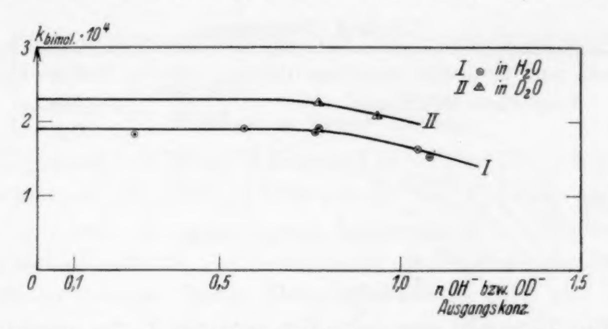


Fig. 6. Geschwindigkeit der alkalischen Hydrolyse von Acetonitril in H_2O und D_2O bei 35° C.

Aus der graphischen Darstellung der Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von der OH^--Ionenkonzentration läßt sich das Verhältnis der Geschwindigkeiten $k_D/k_H = 1{\cdot}20$ entnehmen. Es zeigte sich später (siehe S. 390), daß in der alkalischen Lösung gleichzeitig mit der Hydrolyse auch ein Wasserstoffaustausch in der Methylgruppe des Nitrils stattfindet, durch welchen aber die Hydrolysegeschwindigkeit nicht merkbar beeinflußt zu werden scheint.

Zusammenfassung der Ergebnisse der kinetischen Versuche.

1. Bei der Hydrolyse und Alkoholyse von Acetamid und Acetonitril wurden unter verschiedenen Bedingungen folgende Geschwindigkeitsverhältnisse in leichtem und schwerem Lösungsmittel gefunden:

Tabelle 6. Übersicht über die untersuchten Reaktionen.

Nr.	Verglichene Reaktionen	Lösungsmittel	t °C	(H_3O^+) bzw. (D_3O^+)	k_D/k_H
	Amidhydrolyse				
1	$CH_3CONH_2 + H_3O^+ \rightarrow CH_3COOH + NH_4^+$	H_2O	25	0·1 n.	1·50 ± 0·02
	$CH_3COND_2 + D_3O^+ \rightarrow CH_3COOD + ND_4^+$	D_2O		0·5	1·40
				1·0	1·27
				2·3	1·00
				4·0	0·80
2	$CH_3CONH_2 + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + NH_3$	H_2O	25		0·90 ± 0·02
	$CH_3COND_2 + OD^- \rightarrow CH_3COO^- + ND_3$	D_2O			
	Amidveresterung				
3	$CH_3CONH_2 + CH_3OH_2^+ \rightarrow$ $\rightarrow CH_3COOCH_3 + NH_4^+$	CH_3OH			
	$CH_3COND_2 + CH_3OD_2^+ \rightarrow$ $\rightarrow CH_3COOCH_3 + ND_4^+$	CH_3OD	25		0·50 ± 0·05

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Nr.	Verglichene Reaktionen	Lösungsmittel	t °C	(H_3O^+) bzw. (D_3O^+)	k_D/k_H
	Nitrilhydrolyse				
4	$CH_3CN + H_2O + H_3O^+ \rightarrow$				
	$\rightarrow CH_3COOH + NH_4^+$	H_2O			
	$CH_3CN + D_2O + D_3O^+ \rightarrow$		105		$1{\cdot}36 \pm 0{\cdot}02$
	$\rightarrow CH_3COOD + ND_4^+$	D_2O			
5	$CH_3CN + H_2O + OH^- \rightarrow$				
	$\rightarrow CH_3COO^- + NH_3$	H_2O			
	$CH_xD_{3-x}CN$ [1]) $+ D_2O + OD^- \rightarrow$		35		$1{\cdot}20 \pm 0{\cdot}03$
	$\rightarrow CH_yD_{3-y}COO^-$ [1]) $+ ND_3$	D_2O			

2. In alkalischer Lösung ist der Unterschied zwischen den Geschwindigkeiten in leichtem und schwerem Lösungsmittel, ähnlich wie bei der Esterhydrolyse [2]), kleiner als in saurer Lösung. In diesem Verhalten kann man anscheinend eine Regel für hydrolytische Reaktionen erblicken.

3. Die durch Wasserstoffionen katalysierte Solvolyse von Acetamid verläuft über einen Anlagerungskomplex, dessen Zerfallsgeschwindigkeit in dem schweren Lösungsmittel kleiner, dessen Gleichgewichtskonzentration aber in dem schweren Lösungsmittel größer ist als in dem leichten.

4. Die Protonen-(Deuteronen-)affinität der NH_2-(ND_2-)Gruppe im Acetamid ist größer als die der OH-(OD-)Gruppe im Wasser und wesentlich größer als die der alkoholischen Hydroxylgruppe.

Austauschversuche.

Als Ergänzung zu den kinetischen Versuchen wurde untersucht, ob 1. unter den Bedingungen der sauren oder alkalischen Hydrolyse von Acetamid und Acetonitril und 2. während dieser Hydrolyse selbst der Wasserstoff der Methylgruppe gegen Deuterium aus dem Lösungsmittel ausgetauscht wird. Die betreffenden Substanzen wurden hierzu

---

[1]) Durch diese Schreibweise soll der in der alkalischen Lösung gleichzeitig stattfindende Wasserstoffaustausch ausgedrückt werden.

[2]) K. Schwarz, Z. Elektrochem. **40** (1934) 474. J. C. Hornel und J. A. V. Butler, J. chem. Soc. London **1936**, 1361. W. F. K. Wynne-Jones, Chem. Rev. **17** (1935) 115. W. E. Nelson und J. A. V. Butler, J. chem. Soc. London **1938**, 957.

aus der Reaktionslösung isoliert, und der Deuteriumgehalt des Verbrennungswassers wurde sodann auf eine schon früher beschriebene Weise[1]) bestimmt.

Versuche in saurer Lösung.

Eine Lösung von 20 mg Acetonitril in 0·5 cm³ D_2O + 0·1 cm³ konz. HCl wurde durch 19stündiges Erhitzen auf 104° teilweise hydrolysiert; die Lösung wurde neutralisiert und das Acetat durch Eindampfen auf dem Wasserbad isoliert[2]). Gefunden wurde ein D-Gehalt von 3·8 Atom-% in der Methylgruppe. Nach den Angaben von Bok und Geib über den Austausch von Essigsäure mit schwerem Wasser[3]) läßt sich ausrechnen, daß die durch Hydrolyse entstandene Essigsäure unter den Versuchsbedingungen, denen sie im Mittel etwa 10 Stunden ausgesetzt war, einen Austausch von etwa 5% in der Methylgruppe ergeben müßte. Der gefundene D-Gehalt rührt also lediglich von einem Austausch der Essigsäure her. Der Versuch zeigt, daß in saurer Lösung

1. der Austausch in der Methylgruppe des Acetonitrils wesentlich langsamer erfolgt als die Hydrolyse des Nitrils und als der Austausch in der Methylgruppe von Essigsäure, daß

2. während des Verlaufes der Hydrolyse von Nitril zu dem als Zwischenprodukt entstehenden Acetamid und von Amid zu Essigsäure kein Deuterium eingebaut wird, daß die Methylgruppe also nicht am Reaktionsmechanismus beteiligt ist, und daß

3. der Austausch in der Methylgruppe des Amids ebenfalls wesentlich langsamer erfolgt als seine Hydrolyse. Es wird sich zeigen, daß die Verhältnisse in alkalischer Lösung ganz anders liegen.

Versuche in alkalischer Lösung.

1. Acetamid.

In alkalischer Lösung wurde in einigen Versuchen (Nr. 4, 7, 12 und 13 in Tabelle 7) mit überschüssigem Alkali die Hydrolyse von Acetamid möglichst bis zu Ende geführt. Zur Isolierung des Acetates wurden die Lösungen bis zum verschwindenden Ammoniakgeruch erwärmt (ein Austausch des Acetates in der alkalischen Lösung war hierbei nach Bok und Geib[3]) nicht zu befürchten), neutralisiert und auf dem Wasserbad zur Trockne gedampft. Der D-Gehalt lag in diesen Proben zwischen 10 und 15%.

[1]) O. Reitz und K. F. Bonhoeffer, Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 424.
[2]) Der Rückstand enthielt neben Acetat natürlich noch $NaCl$ von der Neutralisation her, jedenfalls aber keine anderen wasserstoffhaltigen Substanzen.
[3]) L. D. C. Bok und K. H. Geib, Naturwiss. **26** (1938) 122.

Tabelle 7. Austausch von Acetamid mit D_2O in alkalischer Lösung.

Vers. Nr.	Temp. in °C	Vers.-dauer in Std.	Ausgangslösung enthielt mg D_2O	Amid	$NaOH$	D_2O-Gehalt der Lösung in Mol-%	Gefundener D-Gehalt des Acetates in Atom-%	$\frac{k_{Austausch}}{k_{Hydrolyse}}$
4	35	6	555	30	~ 30	96·2	13·0	0·47
7	25	25	500	33·5	31	95·6	15·4	0·58
12 }	25	27	445	40	33	94·5	13·5	0·50
13 }							10·0	0·36
								Mittel: 0·48
15	25	23	445	64	23·5	93·7	6·0% D im Amid	0·55
23	25	38	567	71	24·5	94·5	5·3% D im Acetat	0·66

In weiteren Versuchen (Nr. 15 und 23) wurde Amid im Überschuß verwendet, so daß die Reaktion etwa nach Hydrolyse der Hälfte der verwendeten Menge zum Stillstand kam. Die Lösungen wurden schwach angesäuert, die entstandene Essigsäure im Vakuum abdestilliert, der Rückstand noch ein- bis zweimal mit H_2O versetzt und abdestilliert. Bei Versuch 23 wurde die Essigsäure aus dem Destillat als Acetat isoliert und verbrannt; bei Versuch 15 wurde der trockene Rückstand verbrannt, der als wasserstoffhaltige Substanz nur unzersetztes Amid enthalten konnte, in welchem die Amidgruppe infolge des Auswaschens mit H_2O nur leichten Wasserstoff enthielt. Der gefundene D-Gehalt des Amids von 6% entspricht also einem D-Gehalt in der Methylgruppe des Amids von 10% und ist somit ungefähr doppelt so hoch wie der D-Gehalt des Acetates in dem Parallelversuch. Außerdem ist zu beachten, daß der D-Gehalt des Acetates bei vollständiger Hydrolyse des Amids ebenfalls ungefähr doppelt so hoch ist wie in dem Falle, in dem das Amid nur zur Hälfte umgesetzt wurde.

Man erkennt aus den Versuchen, daß das Deuterium nicht etwa im Verlauf der Hydrolyse selbst in das Molekül eingeführt wird, denn dann hätte das Amid leicht und das Acetat nach halbem Umsatz des Amids ebenso schwer wie nach völligem Umsatz sein müssen. Vielmehr tauscht das Amid in der alkalischen Lösung den Wasserstoff seiner Methylgruppe mit dem des Wassers aus, wobei die Austauschgeschwindigkeit in der gleichen Größenordnung liegt wie die Hydrolysegeschwindigkeit. Es ergibt sich dann, daß das im ersten Augenblick entstandene Acetat völlig leicht sein, dagegen das in

späteren Zeitpunkten der Reaktion entstehende einen zunehmenden D-Gehalt aufweisen muß, in dem Maße, wie das Amid inzwischen seinen Wasserstoff ausgetauscht hat. Das gesamte vom Beginn der Reaktion bis zu einem gewissen Zeitpunkt entstandene Acetat muß demzufolge einen geringeren D-Gehalt aufweisen als das Amid in diesem Zeitpunkt[1]).

Über diese qualitative Erklärung der Beobachtungen hinaus läßt sich aus den Versuchen direkt die Austauschgeschwindigkeit entnehmen, sofern man voraussetzt, daß der Austausch durch OH^--Ionen katalysiert wird. Diese Annahme ist aber durchaus berechtigt, da ja aus den Versuchen in saurer Lösung hervorgeht, daß die Wassermoleküle allein in Abwesenheit von OH^--Ionen keinen ähnlich schnellen Austausch bewirken. Bezeichnen wir mit k_a die Geschwindigkeit des Austausches eines Wasserstoffatoms in der Methylgruppe des Amids, mit k_h die Hydrolysegeschwindigkeit, so nimmt der D-Gehalt in der Methylgruppe des Amids nach der Formel $1 - e^{-1/3 \cdot k_a \cdot t}$ zu[2]), woraus sich durch Integration ergibt, daß nach vollständigem Umsatz der D-Gehalt im Acetat $\frac{1/3 \cdot k_a}{k_h + 1/3 \cdot k_a}$ betragen muß. Der Faktor 1/3 berücksichtigt dabei das Vorhandensein von drei austauschbaren Wasserstoffatomen. Auf dieser Grundlage wurde das Verhältnis k_a/k_h in der letzten Spalte von Tabelle 7 berechnet. Die Austauschgeschwindigkeit des Acetamids in alkalischer Lösung ist also ungefähr halb so groß wie seine Hydrolysegeschwindigkeit.

2. Acetonitril.

Zur Untersuchung des alkalischen Austausches bei Acetonitril wurden zunächst D-Gehaltsbestimmungen an Acetat ausgeführt, das bei der Hydrolyse von Nitril in D_2O entstanden und auf die schon beschriebene Weise isoliert worden war. In zwei Acetatproben (Versuch 2 und 5 in Tabelle 8) wurde dabei ein D-Gehalt von über 80% gefunden, während der D_2O-Gehalt der Versuchslösung, wie sich aus

[1]) Bei der Messung der Hydrolysegeschwindigkeit von Acetamid in alkalischem D_2O, die im ersten Teil der Arbeit beschrieben wurde, war kein Einfluß des allmählichen Deuteriumaustausches auf die Reaktionsgeschwindigkeit festzustellen. Der D-Gehalt in der Methylgruppe betrug dabei gegen Ende der Versuche auch nicht mehr als etwa 10%.

[2]) Die bei früheren Austauschversuchen an Aceton für den Austauschgrad angegebene Formel (Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 130) wurde versehentlich falsch angegeben und wäre entsprechend abzuändern. Die dortigen Austauschgeschwindigkeiten sind aber mit der richtigen Formel berechnet.

dem beobachteten Austausch berechnen läßt, am Ende der Versuche noch über 90% betrug. Der gefundene Austausch ist also viel höher als bei der Hydrolyse von Amid, aber ebenfalls unvollständig. Nach den beim Amid angestellten Überlegungen ergibt sich, daß das Verhältnis Austauschgeschwindigkeit zu Hydrolysegeschwindigkeit beim Nitril etwa den Wert 30 besitzen muß, wobei mitberücksichtigt wurde, daß für den Deuteriumverteilungsquotienten zwischen der aliphatischen Methylgruppe des Nitrils und dem Wasser ein Wert von etwa 0·8 einzusetzen ist[1]).

Tabelle 8. Austausch von Acetonitril mit D_2O in alkalischer Lösung.

Vers. Nr.	Temp. in °C	Vers.-dauer in Min.	Ausgangslösung enthielt mg			D_2O-Gehalt der Lösung		Gefundener D-Gehalt im		$\frac{k_{Austausch}}{k_{Hydrolyse}}$
			D_2O	Nitril	$NaOH$	vorher	nachher	Acetat	Nitril	
						in Mol-%		in Atom-%		
2	105	160	330	23	17	98·3	93·8	83·5	—	30
5	35	960	520	42	60	96·6	92·0	82·0	—	33
										$k_{Austausch} \cdot 10^3$ in $min^{-1} \cdot l \cdot Mol^{-1}$
9	35	240	820	40	109	98·4	96·8	—	60·5	8·9
20	35	0	826	50	127	98·1	91·1	—	3·0	—
21	35	230						—	57·0	7·1

Daß es sich bei dem gefundenen Austausch wirklich um einen Austausch im Nitrilmolekül und nicht um einen Einbau im Verlauf der Hydrolyse handelt, wird durch die folgenden bei 35° ausgeführten Versuche (Nr. 9, 20 und 21) bestätigt, in denen die Hydrolyse nicht zu Ende geführt und das noch unverbrauchte Nitril aus der Reaktionslösung isoliert und verbrannt wurde. Zur Abtrennung des Nitrils wurden die Lösungen neutralisiert und im Vakuum der Wasserstrahlpumpe in einem langsam durchgesaugten Luftstrom abdestilliert. Das Wasser wurde dabei durch einen Trockenturm mit $CaCl_2$ zurückgehalten und das Nitril in einer Falle mit flüssiger Luft auskondensiert und nochmals mit einem Körnchen $CaCl_2$ getrocknet. Bei Abtrennung des Nitrils aus einer Probe sofort nach Ansatz der Versuchslösung wurde ein D-Gehalt von nur 3% gefunden (Versuch 20), nach etwa 4 Stunden Reaktionsdauer von 57 und 60%, wobei die Lösungen an Alkali etwas über 1 norm. waren. Aus den allerdings nicht sehr

[1]) K. Wirtz, Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 121, 321.

genauen Versuchsdaten läßt sich eine ungefähre Geschwindigkeitskonstante für den Austausch in 1 norm. Lösung berechnen[1]) und mit der im ersten Teil der Arbeit bei gleicher Temperatur gemessenen Hydrolysegeschwindigkeit vergleichen. Der Austausch ist danach mit einer Geschwindigkeit von etwa $8 \cdot 10^{-3}$ $\text{min}^{-1}\,\text{l} \cdot \text{Mol}^{-1}$ rund 40mal schneller als die Hydrolyse in D_2O. In Anbetracht der weiten Fehlergrenze ist dies eine hinreichende Übereinstimmung mit dem Zahlenwert, der aus dem D-Gehalt des Acetates für das Geschwindigkeitsverhältnis gewonnen wurde.

Zusammenfassung der Ergebnisse der Austauschversuche.

Während in saurer Lösung ein Wasserstoffaustausch in der Methylgruppe von Acetonitril und Acetamid jedenfalls nur so langsam erfolgt, daß er neben der Hydrolyse dieser Verbindungen nicht nachweisbar ist, wird der Austausch durch Alkali außerordentlich beschleunigt. Eine ähnliche Erleichterung des Austausches durch Alkali ist bekannt bei Verbindungen, die neben der Methylgruppe irgendwelche Reste wie $-COOH$, $-COCH_3$, $-NO_2$ tragen, die eine Isomerisierung ermöglichen. Man wird daher annehmen können, daß in dem hier vorliegenden Fall der Austausch über die isomeren Formen $CH_2{=}C(OH){-}NH_2$ und $CH_2{=}C{=}NH$ bzw. über die Ionen $(CH_2{=}C(O){-}NH_2)^-$ und $(CH_2{=}C{=}N)^-$ erfolgt. Die beiden Gruppen $-CONH_2$ und $-CN$ erleichtern dabei den Wasserstoffaustausch ungefähr in gleichem Maße (bei Umrechnung der Versuchswerte auf gleiche Temperatur die Nitrilgruppe vielleicht dreimal besser), sie sind wesentlich wirksamer als die COO^--Gruppe[2]) und weniger wirksam als die $COCH_3$-Gruppe[3]).

Es ist mir ein Bedürfnis, Herrn Prof. Dr. K. F. Bonhoeffer auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank für zahlreiche Anregungen und sein stetes Interesse an dem Fortgang dieser Untersuchungen auszusprechen.

[1]) Unter der gleichen Voraussetzung wie beim Amid, daß die Geschwindigkeit des Austausches der Alkalikonzentration proportional ist. [2]) L. D. C. Bok und K. H. Geib, Naturwiss. **26** (1938) 122. [3]) W. D. Walters und K. F. Bonhoeffer, Z. physik. Chem. (A) **182** (1938) 265.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Die Zersetzung der Deuterio-Oxalsäure in schwerem Wasser.

Von

Erich Schröer.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 13. 12. 38.)

Die Zersetzung von Lösungen der Deuterio-Oxalsäure in schwerem Wasser wird bei 136°, 147° und 152° C in direkten Parallelversuchen mit leichter Oxalsäure in leichtem Wasser untersucht. Die Zersetzung der schweren Säure ist etwa um 20% schneller. Es werden drei Möglichkeiten zur Deutung des Beschleunigungseffektes aufgezeigt.

I.

Kürzlich habe ich gemeinsam mit Agnes Dinglinger in zwei Mitteilungen[1]) Untersuchungen über die Kinetik der thermischen Oxalsäurezersetzung veröffentlicht. Diese Untersuchungen haben erwiesen, daß die Zersetzung ein sehr gut reproduzierbarer Vorgang ist, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit recht streng nach einem Gesetz erster Ordnung und durch $k = 10^{14\cdot 7} e^{-36300/RT}$ wiedergegeben werden kann. Jedoch konnte für den Reaktionsmechanismus noch keine befriedigende Vorstellung entworfen werden; insbesondere mußte die Frage, ob der Zerfall wirklich unimolekular oder über eine kurze Kette verläuft, offen gelassen werden. Die Untersuchung des Zerfalls der Deuterio-Oxalsäure in schwerem Wasser konnte unter Umständen eine Entscheidungsmöglichkeit bieten. Ich habe ihn daher untersucht.

II.

Die Deuterio-Oxalsäure wurde durch Umsetzen von Bariumoxalat mit etwa 50% D_2SO_4 in D_2O gewonnen. Die schwere Schwefelsäure wiederum war aus SO_3 und D_2O gewonnen worden. Die Deuterio-Oxalsäurelösung wurde heiß vom $BaSO_4$-Niederschlag getrennt, dieser nochmals heiß ausgezogen, die Deuterio-Oxalsäure als $(COOD)_2 \cdot 2D_2O$ auskristallisieren gelassen. Die auf Fließpapier abgetrockneten Kristalle wurden zur Bereitung der Lösungen verwendet.

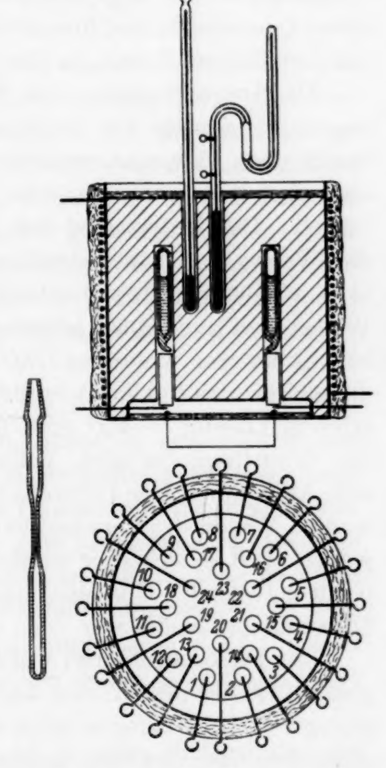
Um mit dem Material zu sparen und zugleich Versuche mit schwerer und leichter Oxalsäure unter streng vergleichbaren Be-

---

[1]) Erich Schröer und Agnes Dinglinger, Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 401; **181** (1938) 375.

dingungen anstellen zu können, bediente ich mich folgender Versuchsanordnung, die sich sehr bewährt hat und für ähnliche Versuche empfehlenswert sein mag.

In der Abbildung ist der Erhitzungsblock im Schnitt und in der Ansicht von unten gezeigt. Er besteht aus Aluminium und ist in der üblichen Weise heizbar, die Temperaturkonstanz wurde in der früher beschriebenen Weise[1]) erreicht; sie betrug auch hier $\pm 0{\cdot}1^{\circ}$ in den Temperaturspitzen. In den Block sind von unten 24 Löcher gebohrt, die die Versuchsröhrchen aufnehmen, und zwar jedes genau nach dem Maß des Röhrchens, um für jedes den Wärmeübergang gleich günstig zu gestalten. Um Verwechslungen zu vermeiden, sind Röhrchen, Löcher und die Verschlüsse der Löcher mit Nummern versehen. Die Anordnung der Löcher erfolgte so, daß keines den Wärmezustrom für ein anderes behindert. Die Röhrchen befanden sich zum Zwecke der Füllung vorher über einen Abschmelzstengel in Verbindung mit einem Normalschliff (siehe Nebenabbildung). Zur Füllung wurde so verfahren: Mit einer sehr feinen Pipette wird die Lösung in das Röhrchen hineingedrückt, durch Zentrifugieren ganz in den unteren Teil gebracht, nun mittels des Normalschliffes an eine Pumpapparatur angesetzt, eingefroren, die überstehende Luft abgepumpt und sodann abgeschmolzen. Der Röhrcheninhalt ließ sich durch Differenzwägung genau ermitteln; die Beschickung betrug 0·1 bis 0·15 g.



Zum Versuch werden die Röhrchen rasch in den vorher auf Versuchstemperatur eingestellten Erhitzungsblock eingeführt, und zwar nebeneinander ein mit leichter und ein mit schwerer Oxalsäure beschicktes Röhrchen, d. h. auf alle ungeraden Nummern kamen Röhrchen mit *H*-Verbindung, auf alle geraden die mit *D*-Verbindung. Zur Analyse werden immer zwei aufeinander folgende Röhrchen entnommen: der dem Wärmeschutz dienende Deckel wird rasch abgenommen, durch Ziehen der entsprechenden Zugstangen die Ver-

[1]) Z. physik. Chem. (A) **181** (1938) 375.

schlußstücke entfernt. Meist fallen die Röhrchen sofort hinterher, sonst kann man mit einem Häkchen noch nachhelfen (zu diesem Zweck sind die Röhrchen mit der Abschmelzstelle nach unten eingesetzt, siehe Figur). Zur Analyse der in ihnen sich befindenden Lösung werden die Röhrchen angeritzt, aufgebrochen, der Inhalt in kleine Spitzgläschen zentrifugiert, nachgewaschen und mit $^1/_{20}$ norm. Permanganat aus einer Mikrobürette titriert. Die Genauigkeiten all dieser Operationen sind hinreichend, der größte Fehler liegt, wenigstens bei den kurzen Zeiten, in der Zeitnahme.

Da Konzentrationen und Mengen direkt nur in Gewichten vorliegen, so müssen zur Berechnung der Volumkonzentrationen die spezifischen Volumina ermittelt werden. Für die leichten Lösungen sind diese von früher her bekannt, für die schweren wurden sie ermittelt. Der Unterschied der Volumina der Oxalsäurelösung gegen das Wasser war früher ziemlich unabhängig von der Temperatur zu etwa 0·0195 ermittelt worden. Die spez. Volumina von schwerem Wasser sind nur bis 30° bekannt. Unter der Annahme, daß das Verhältnis der spez. Volumina (D_2O/H_2O) auch bei höheren Temperaturen das gleiche bleibt (0·9033), ergibt sich, daß die Differenz der Volumina: schwere Lösung — D_2O etwa 0·020 bis 0·021 ist; aus dem Versuch zur Ermittlung der spez. Volumina der schweren Lösung wäre auf eine Abnahme dieser Differenz nach der Temperatur zu schließen gewesen. Wegen der Zersetzlichkeit der Lösung ist diese Bestimmung jedoch nicht so sicher, es wurde deshalb durchweg mit der Differenz: 0·020 gerechnet. Übrigens machen kleine Unsicherheiten in dieser Differenz gar nichts aus.

Der Dissoziationsgrad wurde für die schweren Lösungen als der gleiche wie der der leichten angenommen, obwohl er sicherlich etwas geringer ist[1]). Hingegen fallen die Unsicherheiten dieses Wertes auch nicht sehr ins Gewicht, zumal die Dissoziationswerte der leichten Oxalsäure auch nur extrapoliert sind.

III.

Es sind Versuche bei 136°, 147° und 152° C durchgeführt worden. Die leichte Oxalsäure zersetzte sich mit einer von der früher in der Platinkugel durchgeführten Zersetzung nicht wesentlich unterschiedenen Geschwindigkeit, die schwere Lösung, deren Gehalt an D-Verbindungen etwa 93 % betrug, jedoch ausnahmslos etwas rascher.

[1]) Vgl. z. B. O. HALPERN, J. chem. Physics **3** (1935) 456.

Temperatur abs.	°C	Ausgangskonz. mMol/l	$k \cdot 10^5$ (sec^{-1}) $(COOH)_2$ in H_2O	$k \cdot 10^5$ (sec^{-1}) $(COOD)_2$ in D_2O	$k_{(COOD)_2} : k_{(COOH)_2}$ (100%)
409	136	468·1 467·7	2·5	3·11	1·242
420	147	466·6 462·0	7·65	8·94	1·17
425	152	464·5 460·0	12·75 (13·3)	17·6	1·38 (1·32)

Die Werte der Beschleunigung liegen zwischen 17 und 35%; der Absolutwert ist sicher nicht sehr genau festzulegen. Doch wird man eine etwa 20%ige Geschwindigkeitszunahme als einigermaßen gesichert annehmen können. Dem Versuch bei 152° ist nicht das gleiche Gewicht beizumessen wie den andern, weil die *H*- und *D*-Reihe in zwei getrennten Versuchen hintereinander genommen worden sind. Daher ist es auch nicht angängig, hieraus eine andere Temperaturabhängigkeit herauszukonstruieren. Bei so geringen Geschwindigkeitsunterschieden kann diese nur aus einem größeren Temperaturintervall ermittelt werden.

IV.

Die Tatsache, daß die Deuterio-Oxalsäure, in schwerem Wasser gelöst, sich rascher zersetzt als leichte in gewöhnlichem Wasser, zeigt nun, daß die thermische Zersetzung der Oxalsäure in ihrem geschwindigkeitsbestimmenden (ersten) Schritt eine unimolekulare Reaktion sein muß; ob sich hieran eine kurze Kette anschließt, kann nach wie vor noch nicht entschieden werden, es ist nur wahrscheinlich der Fall.

Zur Erklärung der rascheren Zersetzung bieten sich — soweit ersichtlich — drei Möglichkeiten, zwischen denen jedoch nicht entschieden werden kann:

1. Der Primärschritt muß ja wohl in einer Aufspaltung der $C-C$-Bindung bestehen; durch die Beschwerung mit D würde die Frequenz in der $C-C$-Bindung sinken; in roher Annäherung kann man den Effekt der Wurzel aus den Massen proportional ansetzen. Für $(COOD)_2$ erhält man dann ~ -1%, für $(COOD)_2 \cdot 2D_2O \approx -1{\cdot}25$%. Wenn man den Unterschied in der Geschwindigkeit von 20% nur den Aktivierungswärmen zur Last legt, so erhält man $35625_{(COOH)_2}$ gegen $35455_{(COOD)_2}$ $= 170$ cal Differenz, also nur $^1/_2$%.

2. Die Beiträge der Nullpunktsenergie im aktivierten Zustand (Übergangszustand) sind für die beiden Isotope verschieden; auch in

den Verbindungen muß sich analoges ausweisen. Der Beitrag der *H*-Verbindung erhöht die Aktivierungsenergie mehr als der der *D*-Verbindung[1]). Die Unterschiede liegen bei berechenbaren Reaktionen (*HBr*-, *DBr*-Bildung; $O + OH(OD)$; $H_2O(HOD) + CO$) bei einigen 100 cal.

3. Entgegen früherer Ansicht[2]) bestehen in dem festen Oxalsäure-Dihydrat sogenannte Wasserstoffbindungen[3]), und zwar zwischen den Sauerstoffatomen der *COO*-Radikale und den Sauerstoffatomen der Kristallwassermoleküle. Es bestehen, wie in den früheren Mitteilungen schon ausgeführt, gewisse Anzeichen dafür, daß die hydratisierte Form der Oxalsäure auch in Lösung besteht. In diesem Fall hat man mit der Trennung der Wasserstoffbindungen zu rechnen; es ist zu erwarten, daß die Deuteriumbindung schwächer als die Wasserstoffbindung ist.

---

[1]) M. Polanyi, Nature **133** (1934) 25. C. E. H. Bawn und G. Ogden, Trans. Faraday Soc. **30** (1934) 432. [2]) W. H. Zachariasen, Z. Kristallogr. **89** (1934) 442. [3]) J. M. Robertson und I. Woodward, J. chem. Soc. London **1936**, 1817.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Bücherschau.

A. Kurtenacker, Analytische Chemie der Sauerstoffsäuren des Schwefels. Die chemische Analyse. 38. Band. Herausgegeben von W. Böttger. Stuttgart: Ferdinand Enke 1938. VI, 216 S., 8 Abb. Brosch. 18.— RM., geb. 19.60 RM.

Das Werk stellt sich die Aufgabe, die umfangreiche und widerspruchsvolle Literatur über Nachweis, Trennung und quantitative Bestimmung der Schwefelsauerstoff-Verbindungen kritisch zu sichten und so zu ordnen, daß leicht das bestgeeignete Verfahren für jede derartige Untersuchung zu finden ist. Diese Aufgabe hat der Verfasser, der über reiche Erfahrungen auf dem behandelten Gebiet verfügt, in glänzender Weise gelöst.

Das Buch gliedert sich in acht Kapitel; wegen ihrer großen praktischen Bedeutung werden zunächst die Schwefelsäure und ihre Salze behandelt. Hierauf folgen Sulfit- und Hydrosulfition, schweflige Säure und Schwefeldioxyd, die Thioschwefelsäure, die Polythionate und Dithionate. Die letzten drei Abschnitte des Buches sind einigen technisch besonders wichtigen Verbindungen, der unterschwefligen Säure, dem Reduktionsprodukt der schwefligen Säure sowie der Perschwefelsäure und Caroschen Säure gewidmet.

Eingehende Darstellung und Beurteilung der verschiedenen Verfahren auf Grund eigener Erfahrungen des Verfassers, mustergültige Gliederung, noch unterstützt durch zahlreiche Literaturnachweise und ein umfassendes Sachregister machen diese Monographie so wertvoll, daß sie in keinem analytischen Laboratorium fehlen sollte. *W. Schuhknecht.*

W. Seith und K. Ruthardt, Chemische Spektralanalyse. 1. Auflage. Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis, herausgegeben von E. Zintl. Bd. 1. Berlin: Julius Springer 1938. VI, 103 S. Mit 60 Abb. und 1 Tafel.

W. Seith und K. Ruthardt haben den schwierigen Versuch unternommen im Rahmen eines kleinen Laboratoriumsbuches eine Anleitung zur Erlernung und Ausführung von Spektralanalysen im chemischen Laboratorium zu geben, welche gleichzeitig den Bedürfnissen von Hochschule und Industrie Rechnung tragen will. Sie wählen hierfür die Form eines Praktikums, welches in vier Abschnitte gegliedert ist. Auf die Behandlung der allgemeinen Grundlagen, wie Lichtanregung, Spektralapparate, Fragen der Dispersion sowie der Entstehung der Spektren, folgt ein Kapitel über qualitative Analyse, in welchem vorwiegend die Aufnahmetechnik behandelt wird. Von quantitativen Verfahren (Kapitel III) finden neben dem klassischen Gerlachschen „Verfahren der homologen Linienpaare" die Photometrie der Spektren, das Scheibesche Dreilinienverfahren, die Analyse durch Schwärzungsvergleich sowie die visuelle Photometrie eingehende Berücksichtigung. Die Behandlung verschiedener Spezialverfahren, von denen nur die Erhitzungsanalyse, das Arbeiten mit dem Hochfrequenzfunken und die Analyse von Lösungen erwähnt seien, bildet den Abschluß des Buches, das entsprechend dem gestellten

Ziel die handwerksmäßige Arbeitstechnik durchaus in den Vordergrund stellt. Referent möchte sogar annehmen, daß dies in viel zu großem Umfang geschehen ist, denn im Abschnitt über qualitative Analyse z. B. sind nur die Aufgaben 7 und 8 der so wichtigen Auswertung der Spektren, die dem Anfänger bekanntlich die größten Schwierigkeiten bereitet, gewidmet. Auch kann die dort empfohlene Verwendung gezeichneter Spektrenlehren durchaus nicht befürwortet werden. Auffallend ist ferner die Vernachlässigung der Kohleelektroden, die — ungeachtet mancher Nachteile — in der Lösungsanalyse noch immer erfolgreich ihren Platz behauptet haben.

Unter den Übungsaufgaben zur quantitativen Analyse vermißt man die gerade für den Chemiker wertvollen Verfahren der Flammenspektralanalyse, die zudem in Verbindung mit lichtelektrischen Meßgeräten als Schnellverfahren geeignet sind (LUNDEGARDH, HEYES u. a.), wie auch die aussichtsreiche Methode von SCHEIBE und RIVAS.

Die Ausstattung des Buches wie auch Auswahl und Wiedergabe von Abbildungen und Tafeln ist ausgezeichnet.

Es ist sicher, daß das vorliegende Bändchen als erste Einführung in die Spektralanalyse, speziell für den Hochschulunterricht, gute Dienste leistet; der in der Industrie tätige Chemiker wird der Monographien von GERLACH und LUNDEGARDH sowie der besonders umfassenden Abhandlung SCHEIBES (Handbuch der physikal. Methoden in der analytischen Chemie) nicht entraten können.

W. Schuhknecht.

R. Houwink, Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie. Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1938. XVI, 367 S. 230 Abb. im Text. 33.— RM.

Die Elastizität, Plastizität und Viscosität der natürlichen und künstlichen Werkstoffe gehört zu den wichtigsten und gleichzeitig zu den schwierigsten Gebieten, welche uns bei der Beschreibung der verschiedenen Werkstoffe, insbesondere der hochpolymeren Stoffe begegnen. Die Aufgabe einer Beschreibung und weitgehenden molekulartheoretischen Deutung dieser Eigenschaften ist in dem vorliegenden Buche, soweit als dies heute möglich erscheint, in vorzüglicher Weise gelöst worden.

In den ersten Abschnitten des Buches werden die in Frage kommenden Definitionen und die Grunderscheinungen, welche der Elastizität, Plastizität und Viscosität zugrunde liegen, in sehr einfacher und klarer Weise beschrieben und es wird der Zusammenhang dieser Eigenschaften mit den in den Substanzen vorhandenen Zusammenhaltsmechanismen besprochen. Ebenso werden die Meßmethoden, welche praktisch und auch für das Verständnis der zu beschreibenden Eigenschaften wichtig sind, kurz geschildert.

Ein besonderes, von W. G. BURGERS verfaßtes Kapitel behandelt die Plastizität der Kristalle.

Der größte Teil des übrigen Inhaltes ist den amorphen oder nur teilweise kristallinischen natürlichen und künstlichen Stoffen wie Glas, Bitumen, Kautschuk, Guttapercha, Stärke, Cellulose, Eiweißkörper, Lacke, Ton usw. gewidmet.

Im Anschluß an die Definitionen und die allgemeinen Betrachtungen der ersten Abschnitte wird die Beschreibung und Deutung der Eigenschaften der eben genannten und weiterer Stoffe der Reihe nach einzeln abgehandelt. Wie das

Vorwort erwähnt, sind für die Abfassung einzelner dieser Abschnitte weitere Fachgenossen beratend hinzugezogen worden, so daß eine recht gleichmäßige Gründlichkeit in der Darstellung der verschiedenen Stoffklassen erreicht wird.

Es wird auf die Darstellung der tatsächlichen Eigenschaften der Stoffe besonderes Gewicht gelegt, so daß der Leser über die Größenverhältnisse der jeweils vorkommenden Elastizität, Plastizität und Viscosität klaren Aufschluß erhält.

Die zur Erklärung der Eigenschaften vorgebrachten Theorien finden sich in den jeweiligen Abschnitten mit wertvollen Literaturhinweisen ziemlich vollständig nebeneinander gestellt. Abgesehen von ganz wenigen Ausnahmen ist dabei die Wiedergabe sehr klar und sachlich richtig. Dadurch erhält der Leser auch da, wo der Verfasser des Buches sich nicht für eine bestimmte Ansicht entscheidet, die Möglichkeit, bestehende Ansichten zur Kenntnis zu nehmen.

Das Buch ist daher allen, welche sich mit den mechanischen Eigenschaften hochpolymerer natürlicher und künstlicher Stoffe befassen, in höchstem Maße zu empfehlen. *W. Kuhn.*

Absolutkolorimetrische Metallanalysen mit dem Pulfrich-Photometer, herausgegeben von Carl Zeiß, Jena. Jena: Kommissionsverlag G. Fischer.

Als analytisches Schnellverfahren hat die Kolorimetrie in neuerer Zeit erhöhte Beachtung gefunden, ihre wirklich rationelle Anwendung war aber erst möglich, als man sich von Vergleichslösungen unabhängig machte und die Lichtabsorption der gefärbten Lösungen in absolutem Maß feststellte. Für solche Messungen mittels Kolorimeter und Graulösung hat A. Thiel seinerzeit die Bezeichnung Absolutkolorimetrie geprägt, die nun auch für die Extinktionsmessungen mittels des Pulfrich-Photometers übernommen wurde.

Es ist sehr zu begrüßen, daß durch die vorliegende, von den Zeißwerken herausgegebene Zusammenstellung die Anwendung der Kolorimetrie ohne Vergleichslösung gefördert wird, da dieses physikalisch-chemische Analysenverfahren noch viel häufiger angewendet werden könnte. Das Werk enthält in kurzer, sehr übersichtlicher und sorgfältig bearbeiteter Form die speziell auf die Verwendung des Pulfrich-Photometers zugeschnittenen Arbeitsvorschriften für die kolorimetrische Bestimmung von Legierungsbestandteilen in Eisen, Stahl und Nichteisenmetallen. Genaue Angaben über die Arbeitsweise verbürgen eine gute Übereinstimmung der erhaltenen Werte, die in den meisten Fällen beigefügten Bemerkungen über die erreichbare Genauigkeit und über störende Fremdelemente lassen eine rasche Übersicht über die Anwendbarkeit der Methode zu. So ist das Buch bestens zu empfehlen für den Gebrauch in allen Laboratorien, die sich mit Metallanalyse befassen und über ein Pulfrich-Photometer verfügen.

Der Charakter des Werkes als Sammlung von Arbeitsvorschriften schließt allerdings aus, daß die Grundlagen der benutzten Reaktionen näher dargestellt werden oder daß auf prinzipielle Fragen der Kolorimetrie eingegangen werden kann. Es ist aus den Vorschriften z. B. nicht ohne weiteres zu ersehen, wenn es sich um die leichter reproduzierbare Kolorimetrie echter Lösungen handelt oder in welchen Fällen die Schwierigkeiten einer Kolorimetrie in kolloidalen Lösungen zu erwarten sind. Das ist insofern bedauerlich, als ein allgemeines ausführliches Werk über Grundlagen und praktische Anwendung der Absolutkolorimetrie bis heute noch im deutschen Schrifttum fehlt. *C. Mahr.*

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nr. 25: Caesium. Lief. 2. 8. Aufl. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Berlin: Verlag Chemie G.m.b.H. 1938. 163 S. 2 Abb. im Text. Geh. 29.— RM.

Die zweite und letzte Lieferung des Bandes über Caesium bringt alle Verbindungen desselben sowie eine 7 Seiten lange Darstellung der vergeblichen Nachweise von Ekacaesium. *v. Wartenberg.*

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nr. 27: Magnesium. Teil B. Lief. 3. 8. Aufl. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Berlin: Verlag Chemie G.m.b.H. 1938. 91 S. 3 Abb. im Text. Geh. 16.— RM.

In dieser Lieferung über die *Mg*-Verbindungen sind die Hauptabschnitte den Silicaten, Phosphaten und Arsenaten gewidmet. Die Darstellung der keramisch immer wichtiger werdenden Ortho- und Metasilicate erscheint besonders klar und gelungen. *v. Wartenberg.*

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nr. 39: Seltene Erden. Lief. 1. 8. Aufl. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Berlin: Verlag Chemie G.m.b.H. 1938. 121 S. 7 Abb. im Text. Geh. 19.— RM.

Mit diesem Heft beginnt die Bearbeitung der seltenen Erden, und zwar der 17 besonders so genannten, während *Zr* und *Th* für sich behandelt werden. Die Lieferung enthält außer einer historischen Übersicht, einer Aufzählung der Mineralien und ihrer Lagerstätten eine ausgezeichnete Zusammenfassung über Vorkommen und Häufigkeit, wie sie sich nur bei dieser geschlossenen Elementengruppe dank den bekannten Arbeiten etwa des letzten Jahrzehntes geben läßt. *v. Wartenberg.*

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. IV. Vj. 38. 1200.